Über einige neue

Cumaron-Derivate.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

GEORG CALOV

Apotheker

z. Z. Rostock.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

ROSTOCK.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1901.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis.**

Seiner Gattin

in Liebe gewidmet

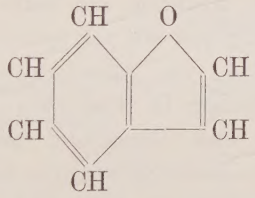
vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549210_0063

Einleitung.

Das Cumaron ist bekanntlich im Jahre 1890 von G. Kraemer und A. Spilker[1] in den neutralen Destillaten des Steinkohlenteers aufgefunden worden. Synthetisch wurde es schon vorher zunächst von Fittig und Ebert[2] als Spaltungsprodukt der Cumarilsäure und sodann von A. Rössing[3] aus der o-Aldehydophenoxyessigsäure dargestellt. Nach seinem synthetischen Aufbau ist das Cumaron als durch Verschmelzung eines Benzol- und Furanringes entstanden aufzufassen, dem die Struktur-Formel

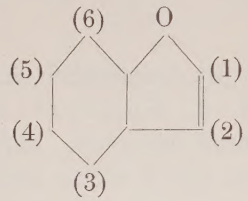


zukommt.

Die bis jetzt von dem Cumaron dargestellten Derivate, die übrigens an Anzahl noch verhältnismässig gering sind, wurden teils durch Einwirkung gewisser Agentien auf das Cumaron selbst erhalten, teils gelangte man auf synthetischem Wege direkt zu Cumaronderivaten.

[1] Ber. 23, I, 78.
[2] Annal. 216, 168.
[3] Ber. 17, 3000.

Es sei nun gestattet, an dieser Stelle eine kurze Übersicht über die bisher bekannten Cumaronderivate zu geben, ohne dabei jedoch auf die jeweiligen Darstellungsweisen und Eigenschaften näher einzugehen, vielmehr mag es genügen, nur auf die betreffenden Litteraturangaben Bezug zu nehmen. Für die Bezeichnung der einzelnen Derivate sei möglichst die Nomenklatur von R. Stoermer[1] massgebend, wobei die Stellung der einzelnen Substituenten in folgender Weise bezeichnet wird:

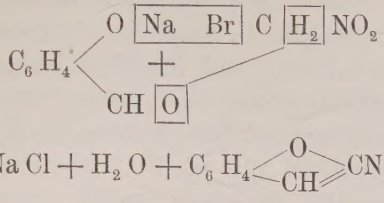


Bei der Einwirkung verschiedener Agentien auf das Cumaron hat sich dasselbe nun als ein sehr indifferenter und äusserst beständiger Körper erwiesen. Starken Mineralsäuren gegenüber zeigte es sich jedoch reaktionsfähig, indem dasselbe z. B. mit concentrierter Schwefelsäure unter starker Färbung ein Harz bildet, das Paracumaron genannt wird und ein polymeres Cumaron darstellt.

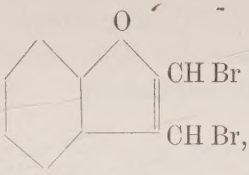
Durch Einwirkung von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,41 auf Cumaron haben R. Stoermer und O. Richter[2] zwei Nitroderivate des Cumarons dargestellt von der Formel $C_8 H_5 ONO_2$. Beide Substanzen bilden gelbe Nadeln, von denen der eine Körper bei 134° C., der andere bei 85° C. schmilzt. Der bei 134° schmelzende Körper wird als 4-Nitrocumaron und der bei 85° schmelzende als 6-Nitrocumaron angenommen und diese Annahme begründet mit der gleichzeitigen Auffindung der o- bezw. p-Nitrosalicylsäure. Neuerdings erscheint diese Klassificierung aus gewissen Gründen wieder zweifelhaft.

[1] R. Stoermer, Habilit.-Schrift Rostock 1897, pag. 27.
[2] O. Richter, Inaug.-Dissert. Rostock 1898, pag. 17 ff.

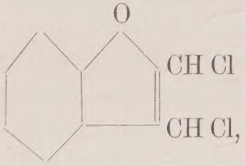
Das 1-Nitrocumaron darzustellen wurde von R. Stoermer und O. M. Helbig[1] auf synthetischem Wege aus Bromnitromethan und Natriumsalicylaldehyd, jedoch mit negativem Erfolge, versucht, wobei die Reaktion auf folgende Weise vor sich gehen sollte:



Besonderes Interesse haben ferner die Halogenderivate des Cumarons, die teils Additions-, teils Substitutionsprodukte sind, andererseits aber auch auf synthetischem Wege gewonnen worden sind. Unter erstere Kategorie fallen zunächst das von Fittig und Ebert[2] dargestellte, bei 88—89° C. schmelzende Cumarondibromid



sowie das entsprechende von Kraemer und Spilker[3] erhaltene Cumarondichlorid



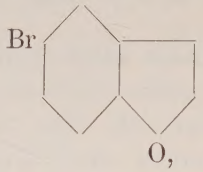
ein angeblich bei 245—248° C. unzersetzt siedendes, gelbliches Öl.

---

[1] O. M. Helbig, Inaug.-Dissert. Rostock 1899, pag. 18.
[2] Annal. 216, 168.
[3] Ber. 23, 78.

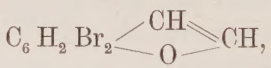
Das 1- oder 2-Monobromcumaron C_8H_5OBr wurde ebenfalls von Kraemer und Spilker[1] durch Abspalten von 1 Mol. Bromwasserstoff aus dem Cumarondibromid als hellgefärbtes Öl dargestellt, das in der Kälte zu fast farblosen Prismen vom Smp. 39° C. erstarrte.

Helbig[2] erhielt aus Bromsalicylaldehyd und Chloressigsäure ein bei 226° C. siedendes 4-Bromcumaron, das beim Abkühlen erstarrt und identisch ist mit dem neuerdings von H. Simonis und G. Wenzel[3] aus Bromcumarilsäure erhaltenen, sogenannten β-Bromcumaron

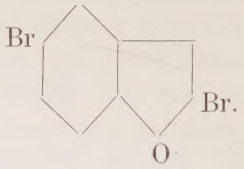


das bei 8° C. schmilzt. Dieselben Autoren[4] berichten ferner über zwei isomere Dibromcumarone, und zwar

1. das bei 57,5° C. schmelzende und durch Kohlensäureabspaltung aus der Dibromcumarilsäure erhaltene, sogenannte β-β-Dibromcumaron

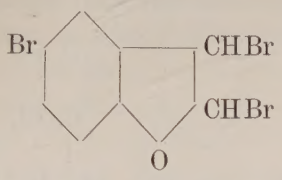


sowie 2. das bei 78,5° C. schmelzende und aus β-Bromcumarondibromid gewonnene, sogenannte α-β-Dibromcumaron



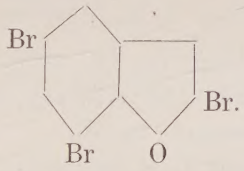
[1] Ber. 23, 78.
[2] Helbig, Inaug.-Diss. Rostock 1899, pag. 30 ff.
[3] Ber. 33, 1961.
[4] Ber. 33, 424 u. 1967.

Auch das β-Bromcumarondibromid



wurde von ihnen dargestellt.

Ein Tribromcumaron $C_8H_3OBr_3$ vom Smp. 85° C. haben ferner R. Stoermer und O. Richter[1] durch Einwirkung überschüssigen Broms auf Monobromcumaron erhalten. Derselbe Körper entstand übrigens im Laufe dieser Arbeit auch bei der Einwirkung von Brom auf cumarilsaures Kalium, wobei auf die diesbezüglichen Ausführungen im experimentellen Teil verwiesen sei. Ferner geben Simonis und Wenzel[2] ein aus Dibromcumarondibromid mittels Natriumalcoholats in seidenartigen Nadeln vom Smp. 119° C. erhaltenes Tribromcumaron an mit der Constitutionsformel

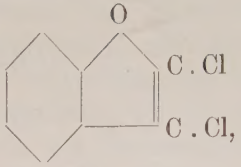


Im Anschluss hieran seien noch kurz erwähnt zunächst das von Kraemer und Spilker[3] aus dem Cumarondichlorid durch Abspaltung von 1 Mol. Chlorwasserstoff in glasglänzenden Prismen vom Smp. 74—75° C. erhaltene Monochlorcumaron C_8H_5OCl, sowie die von R. Stoermer und O. Richter[4] dargestellten halogenierten Cumaronderivate, und zwar:

---

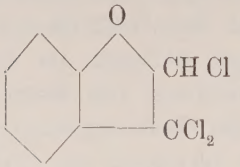
[1] O. Richter, Inaug.-Dissert. Rostock 1898, pag. 28.
[2] Ber. 33, pag. 1965.
[3] Ber. 23, pag. 78.
[4] O. Richter, Inaug.-Diss. Rostock 1898, pag. 22 ff.

Dichlorcumaron

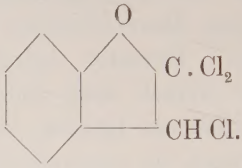


farblose Blättchen vom Smp. 42—43 ° C.

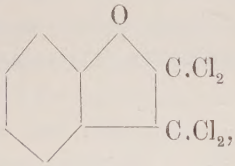
Trichlorcumaron, weisse, lange Nadeln vom Smp. 78 ° C., und zwar entweder



oder



Tetrachlorcumaron



gelbe Nadeln vom Smp. 131 ° C.,

Nitrobromcumaron $C_8 H_4 O Br NO_2$, rötlich-gelbe, glänzende Nadeln vom Smp. 132 ° C.,

Nitrochlorcumaron $C_8 H_4 O Cl NO_2$, feine, gelbe Nadeln vom Smp. 157 ° C.,

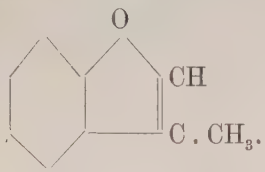
Nitrodibromcumaron $C_8 H_3 O Br_2 NO_2$, feine, weisse Nadeln vom Smp. 188 ° C.

Von Dennstedt und Ahrens[1] ist ferner durch Einleiten von salpetriger Säure in eine aetherische Lösung von Cumaron ein α-Cumaronnitrosit als weisse, in den meisten Lösungsmitteln unlösliche Krystalle erhalten worden, die bei 114—115 ° C. schmelzen.

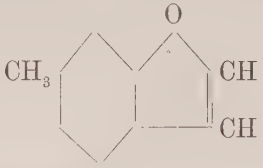
Die durch Radikale, wie Methyl, Aethyl, Benzoyl u. s. w. substituierten Cumaronderivate wurden fast

[1] Ber. 28, 1333.

sämtlich auf synthetischem Wege erhalten. So kommt Hantzsch[1], ausgehend vom Chloracetessigester über den Phenoxylacetessigester zu dem β-Methylcumaron



R. Stoermer und H. Schmidt[2] haben mittels Chlorzink und Eisessig das 5-Methylcumaron



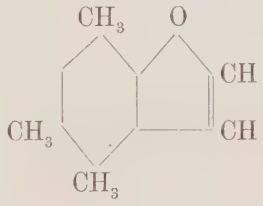
aus der 5-Methylcumarilsäure,

ein 4-Methylcumaron aus para-Kresoxylacetal,

ein 5-Methylcumaron aus meta-Kresoxylacetal und

ein 6-Methylcumaron aus ortho-Kresoxylacetal

dargestellt und sind schliesslich durch Behandlung des Pseudocumenoxylacetals mit demselben Condensationsmittel zu dem 3-, 4-, 6-Trimethylcumaron



gelangt.

R. Stoermer und Schroeder[3] haben ferner durch Condensation aus den jeweilig zugehörigen Xylenoxylacetalen,

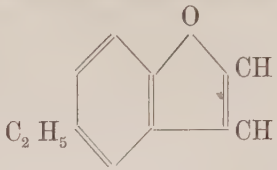
[1] Ber. 19, 1291.

[2] H. Schmidt, Inaug.-Diss. Rostock. pag. 37. 39 u. 15.

[3] Schroeder, Inaug.-Diss. Rostock 1898, pag. 25, 37, 42, 47 u. 51.

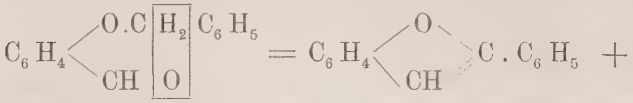
das 4,5-Dimethylcumaron,
das 4,6-Dimethylcumaron,
das 3,5-Dimethylcumaron,
das 3,6-Dimethylcumaron,

und aus dem p-Aethyl-Phenoxylacetal das 4-Aethylcumaron



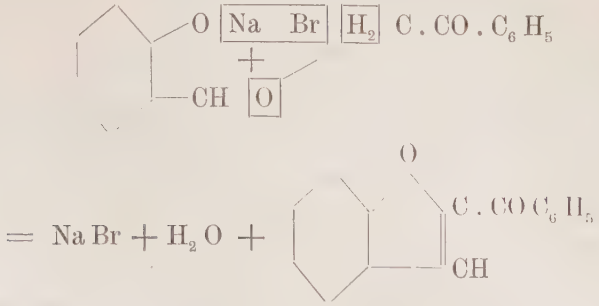
als farblose, stark lichtbrechende, bei 217—218° C. siedende Flüssigkeit von besonders intensiv aromatischem Geruch erhalten.

Um das 1-Phenylcumaron darzustellen, haben R. Stoermer und O. M. Helbig[1] eine grössere Menge von Versuchen zur Condensation des Salicylaldehydbenzylaethers angestellt, die Gleichung



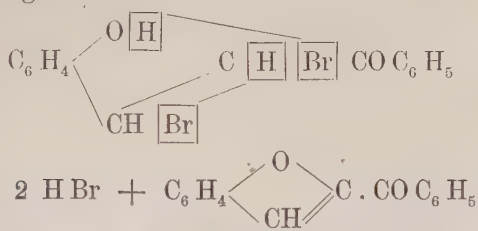
dabei zu Grunde legend. Jedoch verliefen sämtliche unter mannigfachen Abänderungen ausgeführten Versuche erfolglos.

Zu erwähnen wären nun noch zwei interessante Synthesen, die zum Acetyl- und Benzoylcumaron geführt haben. So erhielt Rap[2] nach der Gleichung



[1] Helbig, Inaug.-Diss., Rostock 1899, pag. 19. ff.
[2] Gaz. chimic. ital. 25, II. 285 u. Ber. 29. Ref. 290.

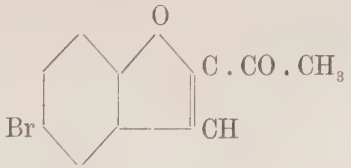
aus Natriumsalicylaldehyd und Bromacetophenon unter Abscheidung von 1 Mol. Bromnatrium und Austritt von 1 Mol. Wasser das 1-Benzoylcumaron. Dasselbe haben übrigens v. Kostanecki und Tambor[1] auch erhalten, als sie das o-Oxybenzalacetophenondibromid mit starker Kalilauge behandelten. Das Bromid verlor dabei nach der Gleichung



2 Mol. Bromwasserstoff und ging unter Ringschluss in das Cumaronderivat über, das bei 91° C. schmilzt und bei 360° C. unzersetzt siedet.

Eine Analogie bezüglich des Reaktionsverlaufes bei der Darstellung des Benzoylcúmarõns nach Rap bildet auch die von R. Stoermer und Pollack[2] ausgeführte Synthese des α-Acetylcumarons aus Natriumsalicylaldehyd und Monochloraceton, wobei sich das Zwischenprodukt o-Aldehydophenacetol ebensowenig wie bei der Rap'schen Synthese isolieren liess. Betreffs Ausführung dieser Synthese sei auf den experimentellen Teil verwiesen.

Aus Bromsalicylaldehyd und Monochloraceton haben übrigens Stoermer und Helbig[3] auf dieselbe Weise das Monobromacetylcumaron



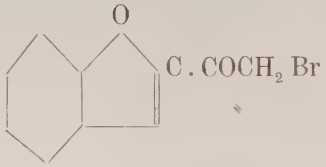
in weissen Nadeln vom Smp. 109—110° C. erhalten.

[1] Ber. 29. 237.

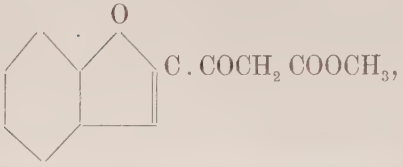
[2] Ber. 30. 1771.

[3] Helbig, Inaug.-Diss., Rostock 1899, pag. 26.

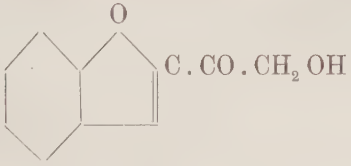
Die weitere Ausarbeitung dieser Synthese des 1-Acetylcumarons von R. Stoermer war der Zweck vorliegender Arbeit. Es wurde nun zunächst beabsichtigt, von dem unten dargestellten 1-Bromacetylcumaron



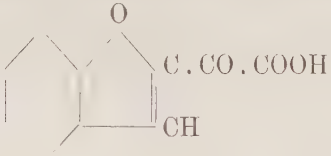
zu dem Ester



durch Verseifung desselben zu dem primären Alkohol



und durch dessen Oxydation zu der Cumarylglyoxylsäure

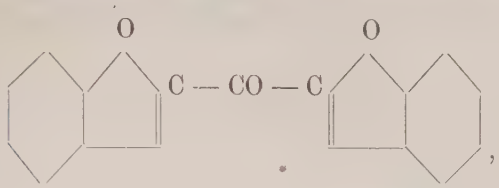


zu gelangen. Über die einzelnen Resultate wird weiter unten berichtet. Durch weitere Oxydation des 1-Acetylcumarons sowohl, als auch seines Monobromides wurde alsdann noch die bereits von Fittig und Ebert[1] aus dem Cumarindibromid dargestellte Cumarilsäure erhalten, die demnach auch, da sie im Verfolg der Arbeit behufs

[1] Annal. 216, 163 u. 157, 116.

Darstellung von Derivaten in grösserer Menge gebraucht wurde, nach dieser gute Ausbeuten gebenden Methode gewonnen wurde.

Die nunmehr im weiteren Verlaufe dargestellten, bisher noch unbekannten Derivate der Cumarilsäure, sowie auch das durch Condensation aus Natriumsalicylaldehyd und 1-Bromacetylcumaron entstandene Dicumarylketon



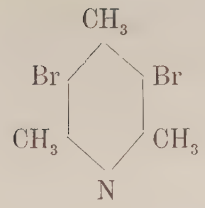
die ja sämtlich als 1-Derivate des Cumarons aufzufassen sind, sollten mehr oder weniger dem Zweck dienen, von ihnen aus wiederum zu 1-Cumaronderivaten zu gelangen.

Als Hauptgesichtspunkte wurden hierbei ins Auge gefasst, die Darstellung des 1-Amidocumarons zu versuchen und die Stellung des Bromatomes in Monobromcumaron nachzuweisen.

In den schon oben erwähnten, von Kraemer und Spilker[1] aus Cumarondibromid durch Abspalten von 1 Mol. Bromwasserstoff dargestellten Monobromcumaron C_8H_5OBr ist die Stellung des Bromatomes bisher noch nicht aufgeklärt, obwohl R. Stoermer und O. Richter[2] auch schon dahin zielende Versuche durch beabsichtigte Einführung einer Methylgruppe an Stelle des Bromatomes angestellt haben, die jedoch alle resultatlos verlaufen sind.

G. Pfeiffer[3] ist nun durch Einwirkung von Brom auf das in Wasser gelöste neutrale Kaliumsalz der Collidindicarbonsäure unter Abspaltung von 2 Mol. Kohlensäure und 2 Mol. Bromkalium auf relativ leichte Weise zu dem symmetrischen Dibromcollidin

[1] Ber. 23, 78.
[2] O. Richter, Inaug.-Diss. Rostock 1898, pag. 25 ff.
[3] Ber. 20. pag. 1345.

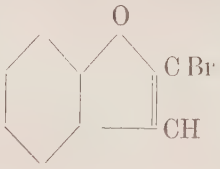


gekommen, das er in schneeweissen, perlmutterglänzenden Krystallbändern erhielt. Er hatte hierbei die Bildungsgleichung

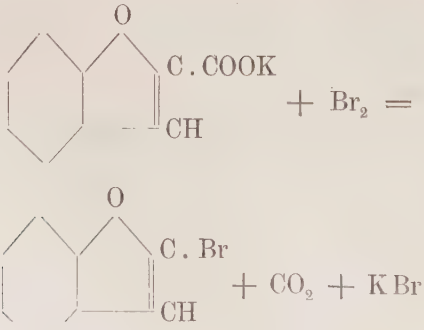
$$C_8 H_9 (COOK)_2 N + 3 Br_2 = 2 CO_2 + 2 KBr + C_8 H_9 Br_2 N, Br_2$$

zu Grunde gelegt, welche die Entstehung eines Bromadditionsproduktes in Rechnung zieht.

In analoger Weise wurde nun auch unter mehrfacher Abänderung der Methode die Einwirkung von Brom auf das Kaliumsalz der Cumarilsäure versucht in der Hoffnung, dass bei der ebenso verlaufenden Reaktion das 1-Bromcumaron



erhalten werden müsste, wobei auf Grund des Reaktionsverlaufes



an sich gleichzeitig auch nachgewiesen worden wäre, dass das Bromatom im Furankern in der α- bezw. 1-Stellung stehen muss.

Leider waren sämtliche Versuche insofern erfolglos, als stets nur anscheinend Gemische von Mono-, Di- und Tribromcumaron erhalten wurden.

Was nun die Darstellung eines Amidocumarons anbelangt, so ist dieselbe schon von R. Stoermer und O. Richter,[1] allerdings stets ergebnisslos bei der Reduktion der Nitrocumarone versucht worden.

Im Anschluss an die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Körper waren drei Möglichkeiten gegeben, zu einem Amidocumaron zu gelangen, und zwar:

1. direkt von der Cumarilsäure beziehungsweise ihrem Ester aus durch Ersatz der Carboxylgruppe durch die Amidogruppe nach einer Curtius'schen Reaktionsfolge,

2. vom Cumarilamid aus nach der A. W. Hofmann'schen Reaktion, sowie

3. von den beiden Oximen, dem 1-Acetylcumaronoxim und dem Dicumarylketonoxim aus mittels der Beckmann'schen Umlagerung und durch darauf folgende Spaltung der Reaktionsprodukte. In erster Linie wurden nun Versuche angestellt unter Bezugnahme auf das Curtius'sche[2] Verfahren bezüglich des Ersatzes der Carboxylgruppe durch Amid, das bekanntlich vom Hydrazid der Säure ausgeht und über das Azid zu dem zugehörigen Urethan führt, eine Folge von sehr glatt verlaufenden Reaktionen, die sich ja nach folgenden Gleichungen abspielen:

I. $C_6H_5CO\,NH\,NH_2 + NOOH = C_6H_5CO\,N_3 + 2\,H_2O.$

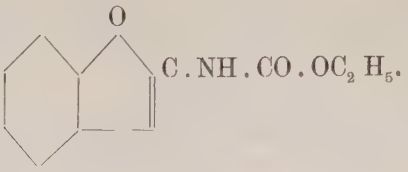
II. $C_6H_5CO\,N_3 + C_2H_5OH = C_6H_5NH\,COOC_2H_5 + N_2.$

III. $C_6H_5NH\,COOC_2H_5 + HCl + H_2O$
$= C_6H_5NH_2, HCl + CO_2 + C_2H_5OH.$

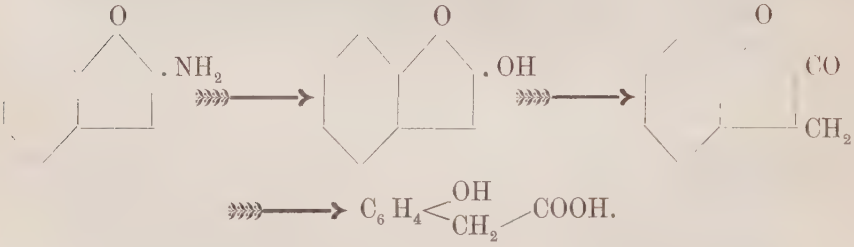
[1] O. Richter, Inaug.-Diss. Rostock 1898, pag. 24.

[2] Ber. 27, I. 778.

Die mit der Cumarilsäure angestellten Versuche führten nun auch analog zu dem Cumarylurethan



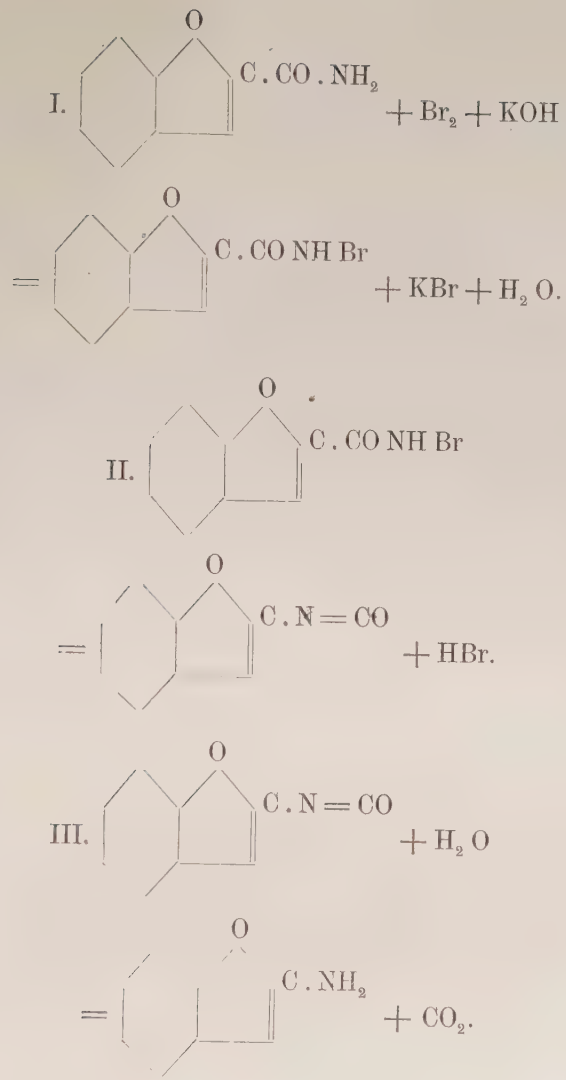
Jedoch gelang, wie unten genauer ausgeführt ist, die Spaltung des Urethans nicht in der gewünschten Weise, sondern es resultierte dabei die o-Oxyphenylessigsäure, deren Bildung offenbar auf einen momentanen Austausch von NH_2 gegen OH und darauf folgende Aufspaltung des Furanringes zurückzuführen ist:



Wenn nun auch auf diese Weise das Amidocumaron selbst nicht erhalten werden konnte, so war doch wenigstens der Erfolg zu verzeichnen, in dem Cumarylurethan oder Urethylcumaron das erste bis jetzt bekannte Derivat des 1-Amidocumarons dargestellt zu haben.

Nunmehr wurde gehofft, von dem unten dargestellten Cumarilamid nach der A. W. Hofmann'schen[1] Reaktion durch Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung bei regelrechtem Verlauf der Reaktion zu dem 1-Amidocumaron zu gelangen nach den Gleichungen:

[1] Ber. 15, 762.



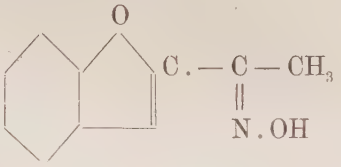
Da diese Versuche negativ verliefen, wurden die weiteren nach einer modificierten A. W. Hofmann'schen Methode ausgeführt, nämlich nach dem der Badischen Anilin- und Sodafabrik für die Darstellung der Anthranilsäure

aus Phtalimid und Phtalaminsäure unter No. 55 988 patentierten Verfahren mittels einer genau eingestellten Natriumhypochloritlösung bei Gegenwart von freiem Alkali, bezw. Natronhydrat. Der dabei angegebene Reaktionsverlauf wird durch die Gleichung veranschaulicht:

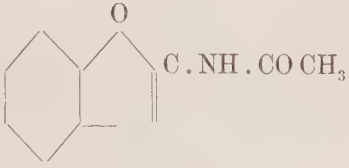
$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH + 3\,NaOH + NaOCl$$

$$= C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\COO\,Na\end{matrix} + Na_2CO_3 + NaCl + H_2O.$$

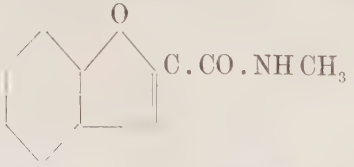
Nachdem auch dieser Versuch vergeblich verlaufen war, blieben nur noch die beiden oben erwähnten Oxime zur Behandlung nach der Beckmann'schen Umlagerung übrig, und zwar wurde erwartet, dass bei dem 1-Acetylcumaronoxim



die Umlagerung in der Weise erfolgen dürfte, dass sich der Körper



bilden würde, obwohl a priori die Entstehung des Körpers



auch nicht ausgeschlossen war, der für vorliegenden Zweck nutzlos gewesen wäre. Diese Annahme bestärkte auch

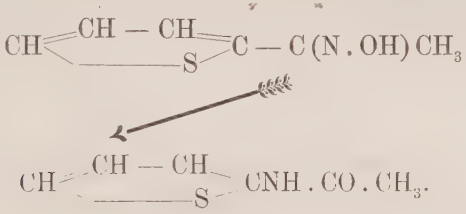
eine „vorläufige Mitteilung“ von Enrico Rimini[1] über das Acetylthiophenin, in der Folgendes ausgeführt ist:

„Die Amine der Thiophenreihe sind bisher auf dem Wege über die Nitroverbindungen nur sehr schwer darstellbar. Nun verwandeln sich die Oxime der Ketone $R - CO - \acute{R}$, in denen mit R ein aromatischer, mit $\acute{R}$ ein aliphatischer Rest gemeint ist, vermittelst der Beckmann-schen Reaktion in die aromatischen Amine:

$$R - C(N.OH) - \acute{R} \longrightarrow RNH.CO.\acute{R},$$

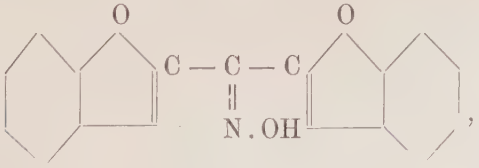
so z. B. das Oxim des Acetophenons in Acetanilid.“

Verfasser überträgt diese Reaktion auf die von den Ketonen der Thiophenreihe abstammenden Oxime. So erhält er von dem Oxim des α-Acetylthiophens bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid schneeweisse, dem Acetanilid täuschend ähnliche Schuppen, welche, wie er schreibt, „sehr wahrscheinlich“ das Acetylamidothiophen sind:



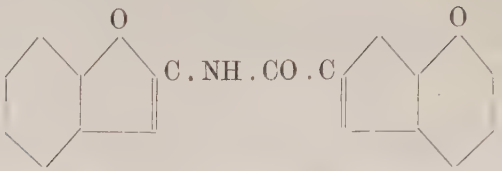
Eine Bestätigung dieser „vorläufigen“ Mitteilung ist aber seitdem nicht erfolgt.

Die weitaus grössere Aussicht auf Erfolg bot natürlich nun schliesslich das Dicumarylketonoxim



[1] Chem. Centralblatt 1899, Bd. I, pag. 978.

bei welchem, falls erst der durch die Beckmann'sche Reaktion erhoffte Körper

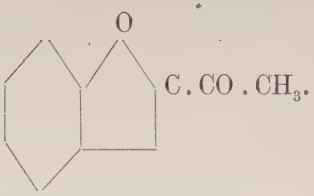


erhalten worden wäre, schon seines symmetrischen Baues wegen mit ziemlicher Sicherheit erwartet werden konnte, durch Spaltung desselben das 1-Amidocumaron selbst zu erhalten. Leider scheiterte die Ausführung schon an den Misserfolgen bei den Beckmann'schen Umlagerungsversuchen.

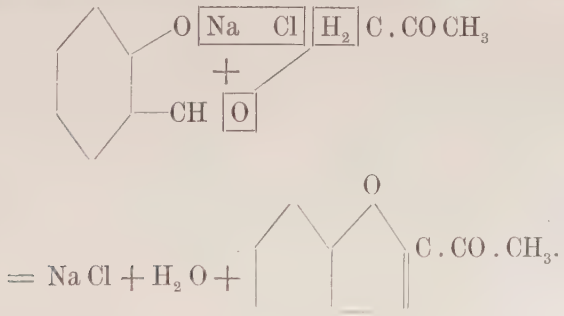
Betreffs der Ergebnisse der mannigfachen Untersuchungen sei auf den experimentellen Teil dieser Abhandlung verwiesen.

Experimenteller Teil.

1-Acetylcumaron.



Nach Stoermer[1] wurde das 1-Acetylcumaron als Ausgangsprodukt für die weiteren Untersuchungen durch Condensation von 1 Mol. Monochloraceton mit dem trockenen Natriumsalz des Salicylaldehyds in wasserfreiem Benzol dargestellt, wobei es unter Abscheidung von Chlornatrium und Austritt von 1 Mol. Wasser unter Ringschlussbildung nach folgender Gleichung entsteht:



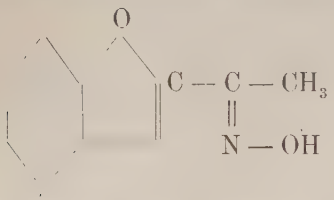
[1] Ber. 30, II, 1711.

Das Benzol wurde aus dem Wasserbade abdestilliert und darauf das Cumaron mit Wasserdämpfen überdestilliert, wobei es sich mitunter teilweise schon im Kühler in perlmutterglänzenden, angenehm riechenden Krystallen absetzte. Dieselben sind ziemlich in Wasser löslich, leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Petrolaether und Schwefelkohlenstoff. Sie bilden sowohl aus Benzol dicke, derbe Tafeln, als ganz besonders aus aetherischer mit wenig Alkohol versetzter Lösung beim langsamen Verdunsten sehr schöne, grosse und regelmässig ausgebildete Krystalle, die dem monoklinen System angehören und bei 75—76° C. schmelzen. Aus verdünntem Alkohol dagegen krystallisiert das Acetylcumaron in weissen Blättchen.

Da diese Darstellungsweise insofern sehr umständlich und zeitraubend war, als das Natriumsalz des Salicylaldehyds nur mittels des Dampfexsiccators unzersetzt trocken erhalten werden konnte, wurde die Darstellung des Körpers unter folgender Modifikation mit recht gutem Erfolge versucht:

Zunächst wurden 4,7 g metallisches Natrium in wasserfreiem Alkohol gelöst und das entstandene Natriumaethylat mit 25 g Salicylaldehyd in einer Reibschale fein verrieben, darauf die berechnete Menge (= 18,9 g) Monochloraceton hinzugefügt, das wieder mit möglichst wasserfreiem Alkohol verdünnte Gemisch am Rückflusskühler kurze Zeit, ca. eine viertel bis eine halbe Stunde, auf dem Wasserbade erhitzt und darauf, wie schon oben angegeben, dass Cumaron mit Wasserdämpfen übergetrieben. Auf diese Weise wurden wiederholt von 25 g Salicylaldehyd ungefähr 13 g Acetylcumaron an Ausbeute erzielt, also ca. 40 % der Theorie.

Das 1-Acetylcumaronoxim



wurde erhalten, indem 1 Mol. bezw. 6 g 1-Acetylcumaron in ca. 45 g absolutem Alkohol gelöst und dieser gut mit Eis gekühlten Lösung allmählich ebenfalls gekühlte Lösungen von zunächst 3 Mol. bezw. 7,8 g salzsaurem Hydroxylamin in ungefähr 16 g Wasser und sodann 9 Mol. bezw. 18,9 g Kaliumhydroxyd in ca. 19 g Wasser nach einander zugesetzt. Alsdann wurde das Gemisch zwei Stunden hindurch auf stark siedendem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht, von dem dabei abgeschiedenen Chlorkalium abfiltriert und in ca. 150 g Wasser gegossen, um dadurch noch etwa unzersetztes Keton auszufällen. Nach abermaliger Filtration wurde das freie Oxim aus seinem Kaliumsalz durch Zusatz von verdünnter Essigsäure erhalten. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet es haarfeine, seidenglänzende, weisse Nadeln vom Smp. 150 ° C.

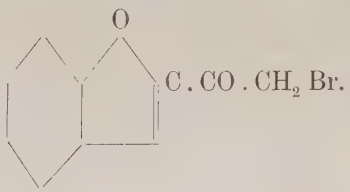
Die zur Darstellung des Oxims zunächst durch Einwirkung molekularer Mengen Ketons und mit krystallisierter Soda neutralisierten, salzsauren Hydroxylamins teils bei gewöhnlicher Temperatur, teils durch kurzes Aufkochen angestellten Versuche führten zu keinem Resultat, da auf diese Weise nur unverändertes Keton zurückerhalten wurde.

Analyse:

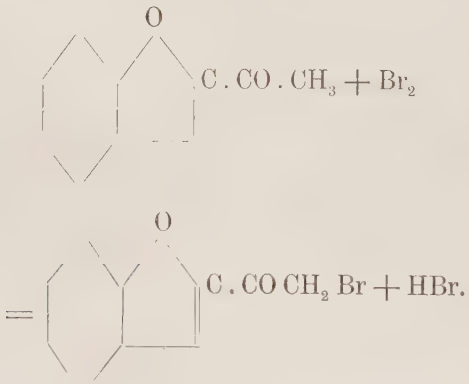
0,154 g Substanz ergab bei 757 mm Barometerstand und 22 ° C. 11,2 ccm Stickstoff, entsprechend einem Gehalt von 8,07 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,00 %.	8,07 %.

1-Bromacetyl-Cumaron.



Um obigen Körper darzustellen, wurde 1 Mol. 1-Acetylcumaron in Schwefelkohlenstoff gelöst und allmählich 1 Mol. ebenfalls mit Schwefelkohlenstoff verdünntes Brom hinzugesetzt, wobei auch bald, bisweilen unter plötzlich heftiger Entwickelung von Bromwasserstoff, Reaktion eintrat. Zur Vervollständigung derselben wurde das Gemisch noch ca. zwei Stunden unter dem Abzuge auf einem schwach erhitzten Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Es empfahl sich hierbei, Marmorstückchen hinzuzufügen, um die sich entwickelnde Bromwasserstoffsäure teilweise bald zu binden. Die Reaktion ging nach folgender Gleichung vor sich:



Die erkaltete Lösung wurde von den Marmorstückchen abfiltriert und nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs der Körper aus schwach verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Er bildet weisse, warzenähnliche Krystalle, die nach dem Trocknen auf dem Thonteller körnig-

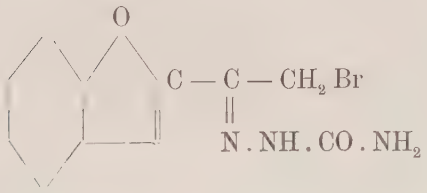
krystallinisch erscheinen und bei 89° C. schmelzen. Das Bromid ist in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig löslich, in Wasser fast unlöslich und mit Wasserdämpfen sehr schwer und nur in geringer Menge flüchtig. Auf die Haut gebracht, verursacht es ein eigenartig brennendes Gefühl und reizt auch leicht die Schleimhäute der Nase zum Niesen. — Die Ausbeute nach obiger Darstellungsweise ist nahezu quantitativ. Dass übrigens das Bromatom hierbei in den Acetylrest gegangen ist, war schon daraus ersichtlich, dass der Körper sich mit Natriumaethylat sofort bräunte. Die Stellung ergab sich ferner mit Sicherheit aus der leichten Abspaltbarkeit, sowie aus der Gewinnung von Cumarilsäure bei der Oxydation und der Darstellung des unten beschriebenen Dicumarylketons.

Analyse:

0,2022 g Substanz, mit rauchender Salpetersäure und salpetersaurem Silber im Schiessrohr erhitzt, ergaben 0,1572 g AgBr, entsprechend einem Gehalte von 33,08 % Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 33,47 %.	33,08 %.

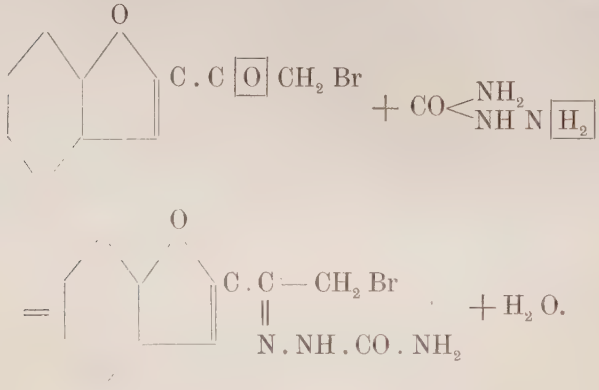
Das Semicarbazon



war schwierig darzustellen, indem wiederholte Versuche, bei denen nur etwas mehr, als die nach der Theorie nöthige Menge Semicarbazidchlorhydrat verwendet wurde (also auf 1 g ca. 0,6 g Semicarbazid, während nur 0,48 g theoretisch nöthig waren), stets zu unreinen Körpern mit von einander abweichenden Schmelzpunkten führten. Erhalten wurde es schliesslich auf folgende Weise:

1 g 1-Bromacetyl-Cumaron wird in Alkohol gelöst, demselben 1 g salzsaures Semicarbazid (also ca. die doppelte Menge, als nach der Theorie nöthig) in concentrierter Natriumacetatlösung gelöst hinzugesetzt und das Gemisch kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten und gleichzeitigen Schütteln scheidet sich das Semicarbazon krystallinisch ab und wird durch Auflösen in heissem Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt. In Wasser ist es unlöslich, ebenso in kaltem Alkohol. Es bildet kleine, gelbe Nädelchen, die bei 182—183 ° C. schmelzen.

Die Reaktion verläuft so nur nach folgender Gleichung:

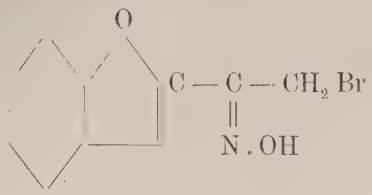


Analyse:

0,1474 g Substanz ergab 18,3 ccm feuchten Stickstoff bei 12 ° C. und 758,5 mm Barometerstand, entsprechend einem Gehalt von 14,58 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,19 %.	14,58 %.

Das Oxim



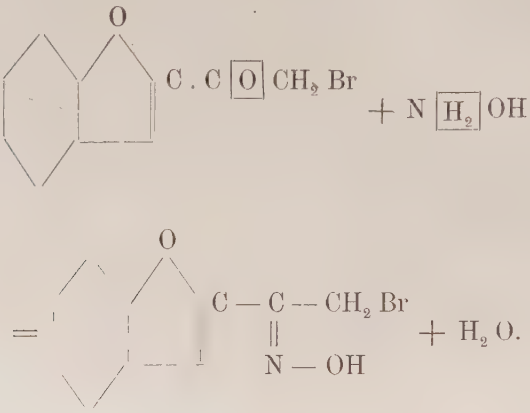
wurde nach der von Roland Scholl und Georg Matthaiopoulos[1] in der Abhandlung „Zur Kenntniss der α-Halogenketoxime“ erwähnten Methode auf folgende Weise erhalten:

5 g 1-Bromacetyl-Cumaron wurden in absolutem Alkohol gelöst und bei einer Temperatur von 0° C. mit einer wässrigen Lösung von 1,4 g (= nur 95 % der Theorie) salzsaurem Hydroxylamin, die 2,9 g (= nur 50 % der theoretisch zur Neutralisation nöthigen Menge) Krystallsoda enthielt, langsam unter Umrühren versetzt. Zu beachten war hierbei, dass das Bromid in genügender Menge Alkohol gelöst war, um bei der so niedrigen Temperatur eine Ausscheidung desselben auszuschliessen. Das Gemisch wurde alsdann zwei Stunden lang im Scheidetrichter geschüttelt. Nach ungefähr einer Stunde fing die alkoholische Lösung an, sich zu trüben und allmählich schied sich ein hellgelblicher Körper ab. Nach mehrstündigem Stehenlassen des Gemisches wurde dieser Körper abfiltriert und für sich untersucht, worüber weiter unten berichtet werden soll. Das alkoholische Filtrat wurde nunmehr mit genügender Menge Wasser versetzt, wonach sich das Oxim krystallinisch ausschied, während der noch in Lösung gebliebene Rest ausgeaethert wurde. Von 5 g bromiertem Keton wurden so 2,5 g Oxim, bezw. ca. 50 % der theoretischen Ausbeute gewonnen. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet es kleine, gelbe Nadeln. Es schmilzt

[1] Ber. 29, II, 1550.

bei 123 ° C. unter Zersetzung, beginnt jedoch schon bei 104—105 ° C. zu erweichen.

Die Bildung des Oxims vollzog sich also zum Teil nach der Gleichung:



Analyse:

0,1296 g Substanz ergab 6,3 ccm feuchten Stickstoff bei 15 ° C. und 744 mm Barometerstand, entsprechend 5,74 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,51 %.	5,74 %.

Isonitroso-1-Acetylcumarondioxim oder

Di-1-Acetylcumarontrioxim.

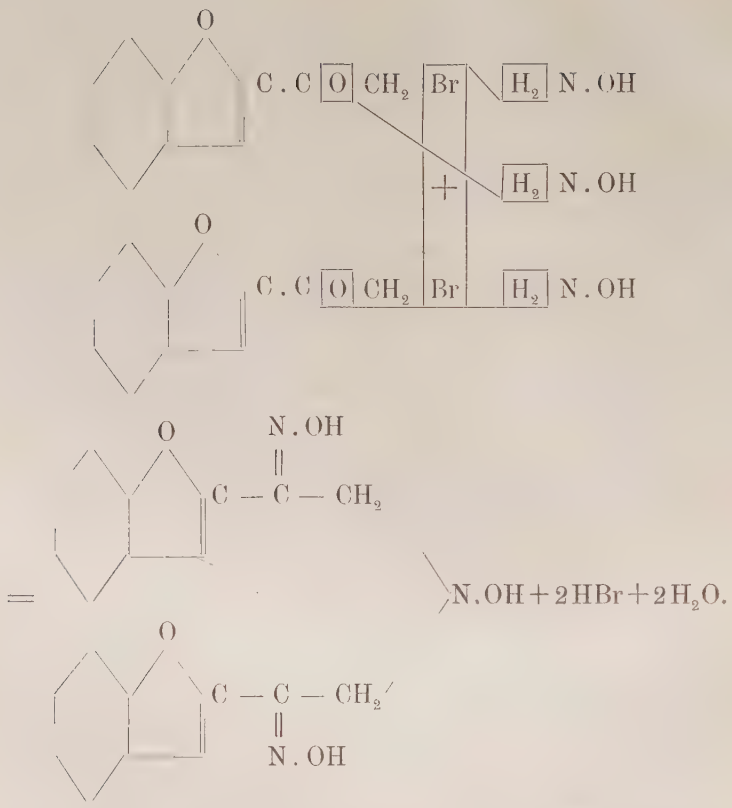
$C_{20} H_{17} N_3 O_3$.

Der bei der Darstellung des Oxims, wie oben erwähnt, nebenher gewonnene gelbliche Körper erwies sich als völlig frei von Brom. Auf Thonplatten getrocknet, ist er sehr voluminös und hat ein strahlig-mikrokrystallinisches

Aussehen. Da derselbe in fast allen gebräuchlicheren Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Aether, Methylalkohol, Chloroform, Petrolaether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, auch in Ligroin, Aceton und Amylalkohol unlöslich war, wurde er zu seiner Reinigung abwechselnd wiederholt mit Wasser und Alkohol schwach erwärmt und nach der Filtration abermals auf dem Thonteller getrocknet. In Natronlauge ist er relativ leicht löslich und wird durch Salzsäure daraus unverändert wieder ausgeschieden, ebenso auch löslich in Pyridin, woraus er durch verdünnten Alkohol wieder fällbar ist. In Eisessig unter schwacher Erwärmung gelöst, scheidet sich nach Zusatz von Wasser ein tiefgelbes bis rötliches Pulver ab. — Der Körper schmilzt konstant bei 189° C. unter Zersetzung.

Derselbe Körper wurde in noch reichlicherer Menge, und zwar von 5 g bromiertem Keton sogar 1,25 g erhalten, wenn bei derselben Darstellungsmethode auf 1 Mol. Keton 1½ Mol. salzsaures Hydroxylamin verwendet wurde, das ebenfalls, wie oben, mit nur 50 % der der Theorie nach sonst entsprechenden Menge krystallisierter Soda versetzt war. Übrigens wurde bei Anwendung von 3 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat eine bessere Ausbeute nicht mehr erzielt. — Wenn ferner die alkoholische Lösung des 1-Bromacetyl-Cumarons mit einer wässrigen, mit Natriumcarbonat genau neutralisierten Lösung der äquimolekularen Menge salzsauren Hydroxylamins kurz aufgekocht wurde, schied sich sofort auch dieser bromfreie Körper aus, ohne dass jedoch sich hierbei, wie nach der obigen Methode, gleichzeitig auch das bromhaltige Oxim bildete.

Nach den vielfachen Analysen erwies sich der Körper als ein Trioxim des 1-Acetylcumarons, welches durch Condensation aus 2 Mol. 1-Bromacetyl-Cumaron und 3 Mol. Hydroxylamin sich gebildet hatte, und zwar unter Annahme folgenden Reaktionsverlaufes:



Betreffs der Analysen ist zu bemerken, dass die in der üblichen Weise zur Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes zunächst im einseitig geschlossenen Rohr und nach Verjagung des Stickstoffs unter Sauerstoffzufuhr ausgeführten Verbrennungen stets zu mehr oder weniger von einander differierenden Resultaten führten. Dass übrigens die Kohlenwasserstoffbestimmung bei ähnlich zusammengesetzten, stickstoffhaltigen Verbindungen ziemlich schwierig auszuführen ist, bezw. derartige Körper schwer verbrennlich sind, erwähnen auch schon L. Claisen und E. Hori[1] in der Abhandlung „Über die

[1] Ber. 24, 139.

Einwirkung des Hydroxylamins auf den Acetessigaldehyd“ und zwar bei einem Körper von der empirischen Formel $C_8 H_{13} N_3 O_3$, sowie L. Claisen und R. Stock[1] in der Abhandlung „Über die Einwirkung des Hydroxylamins auf den Benzoylaldehyd“ bei der Substanz von der empirischen Formel $C_{18} H_{17} N_3 O_3$. — Übereinstimmende Resultate bezüglich des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes wurden sowohl bei obigem, wie bei dem nachstehenden Körper erhalten, wenn die Verbrennung von Anfang an unter langsamer Zufuhr eines getrockneten Luftstromes erfolgte.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

a) Stickstoffbestimmungen:

1. 0,104 g Substanz ergaben, nach der Methode von Dumas verbrannt, 10,5 ccm feuchten Stickstoff bei 19° C. und 759 mm Barometerstand, entsprechend einem Gehalte von 11,43 % N.

2. 0,1132 g Substanz ergaben 10,6 ccm Stickstoff bei 18° C. und 767,5 mm Barometerstand, entsprechend 10,79 % N.

3. 0,0995 g Substanz ergab 9,5 ccm Stickstoff bei 11° C. und 763 mm Barometerstand, entsprechend einem Gehalte von 11,34 % N.

b) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen:

1. 0,197 g Substanz ergaben 0,4562 g CO_2 und 0,0828 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von 63,16 % C und 4,67 % H.

2. 0,1394 g Substanz ergaben 0,3222 g CO_2 und 0,0624 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von 63,04 % C und 4,97 % H.

Zusammenstellung der Analysen für $C_{20} H_{17} N_3 O_3$:

Berechnet:	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C = 63,32 %	–	—	—	63,16 %	63,04 %
H = 4,48 %	—	—	—	4,67 %	4,97 %
N = 11,08 %	11,43 %	10,79 %	11,34 %	—	—

[1] Ber. 24. 137.

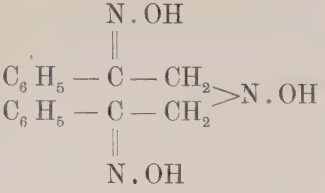
Isonitrosoacetophenondioxim oder **Diacetophenontrioxim.**

$C_{16} H_{17} N_3 O_3$.

Um die Bildung des vorigen Körpers zu bestätigen und gleichzeitig zu ermitteln, ob man durch Einwirkung von Hydroxylamin auf andere bromierte Ketone auch zu analogen Verbindungen gelangen kann, wurde das dem 1-Bromacetyl-Cumaron analog zusammengesetzte Monobromacetophenon $C_6 H_5 CO CH_2 Br$ in derselben Weise mit Hydroxylamin behandelt.

4 g Bromacetophenon wurden in absolutem Alkohol gelöst und in Eis auf 0° C. abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde eine ebenfalls gekühlte Lösung von 2,8 g Hydroxylaminchlorhydrat, die mit 5,7 g (= 50 % der theoretisch nötigen Menge) Krystallsoda versetzt war, langsam unter Umrühren zugesetzt, das Gemisch zwei Stunden im Scheidetrichter geschüttelt und alsdann mehrere Stunden bei Seite gestellt. Hierbei schied sich aber erst nach genügendem Wasserzusatz ein Körper ab, der sich ebenfalls als völlig bromfrei erwies. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet er kleine, weisse, ins Grünliche schimmernde Krystalle, die bei 162° C. unter Zersetzung und Verflüchtigung schmelzen. Die 4 g Bromacetophenon ergaben ca. 1,1 g bromfreie Substanz. Auch hierbei wurde eine grössere Ausbeute zu erzielen versucht, indem bei einer weiteren Darstellung auf 1 Mol. Bromacetophenon 3 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat, das ebenfalls nur mit 50 % der theoretisch nötigen Menge Krystallsoda versetzt war, zur Einwirkung gelangten. Die Ausbeute war jedoch durchaus nicht besser, indem 10 g Bromacetophenon ebenfalls nur 2,3 g bromfreie Substanz lieferten. Der Unterschied gegenüber dem vorigen Körper bestand ausser seiner Löslichkeit in Alkohol und Aether noch darin, dass sich bei der Darstellung des letzteren gar kein bromiertes Oxim gebildet hatte. Nach den aus-

geführten Analysen war anzunehmen, dass auch hierbei durch Condensation von 2 Mol. Monobromacetophenon und 3 Mol. Hydroxylamin sich unter gleichzeitiger Bildung von 2 Mol. Bromwasserstoff und 2 Mol. Wasser ein Körper von der Constitution



gebildet hatte.

Analysen:

a) Stickstoffbestimmungen:

1. 0,1138 g Substanz ergaben 13,5 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 761 mm Barometerstand, entsprechend einem Gehalt von 13,76 % N.

2. 0,1198 g Substanz ergaben 14,3 ccm Stickstoff bei 15° C. und 772 mm Barometerstand, entsprechend einem Gehalt von 14,06 % N.

b) Verbrennung:

0,1206 g Substanz ergaben, im getrockneten Luftstrom verbrannt, 0,2834 g Kohlensäure und 0,064 g Wasser, entsprechend einem Gehalt von 64,09 % C. und 5,89 % H.

Zusammenstellung der Analysen für $C_{16}H_{17}N_3O_3$:

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 64,21 %	—	—	64,09 %
H = 5,68 %	—	—	5,89 %
N = 14,05 %	13,76 %	14,06 %	—

Obgleich nun diese beiden, eben behandelten Körper nur zufällig nebenher erhalten und daraufhin näher untersucht worden sind, ohne dass sie in den eigentlichen Rahmen vorliegender Arbeit hineingehören, und wenn auch durch die Bildung des Körpers $C_{16}H_{17}N_3O_3$ und die

darauf hinweisenden Analysen der angenommene Reaktionsverlauf wenigstens teilweise bestätigt ist, so wurden doch noch Versuche angestellt, um obige Constitutionsformeln stützen zu können, wenn andererseits die Schwierigkeit, zu einem derartigen Constitutionsbeweis zu gelangen, auch unverkennbar war.

Bei der zunächst angestellten Prüfung ihres Verhaltens gegen Alkalien erwiesen sich beide Körper als in Natronlauge löslich. Auf Zusatz von verdünnter Essigsäure und durch verdünnte Salzsäure wurden sie unverändert wieder ausgefällt und zeigten dabei die ursprünglichen Schmelzpunkte. In concentrierter Salzsäure war das Diacetophenontrioxim in der Kälte schwer, beim Erhitzen dagegen unter gleichzeitigem Schmelzen leicht löslich, das Diacetylcumarontrioxim war in concentrierter, heisser Salzsäure ebenfalls teilweise löslich, aber viel schwerer und unter Zurücklassung eines Teiles als rotes Harz. Auf Zusatz von Natriumcarbonat im Überschuss färbte sich erstere Lösung schön rot, wogegen letztere eine blaue, bezw. grünliche Färbung zeigte.

In der Annahme nun, dass bei Behandlung mit concentrierter Salzsäure wohl eine Spaltung der Körper in der Weise eintreten könnte, dass durch Wasseraufnahme und Abspaltung von 2 Mol. Hydroxylamin sich die beiden Carbonylgruppen zurückbilden dürften und auf diese Weise man zu dem Körper

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CO . CH_2 \\ C_6H_5 . CO . CH_2 \end{matrix} > N . OH$$

gelangen müsste nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} & & N . OH \\ & & \| \\ C_6H_5 - & C & - CH_2 \\ C_6H_5 - & C & - CH_2 \\ & & | \\ & & N . OH \end{matrix} > N . OH + 2\,H_2O$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5 . CO . CH_2 \\ C_6H_5 . CO . CH_2 \end{matrix} > N . OH + 2\,NH_2OH,$$

wurden beide Körper kurze Zeit mit concentrierter Salzsäure gekocht, das Filtrat mit Wasser versetzt und ausgeaethert. Der aetherische Auszug des mit Salzsäure behandelten Diacetylcumarontrioxims hinterliess ein gelbbräunliches Öl, das allmählich krystallinisch erstarrte, jedoch keine Stickstoffreaktion gab. Ebensowenig reducierte der nach dem Aetherauszug alkalisch gemachte Rückstand Fehling'sche Lösung, was bei Eintritt der Reaktion nach obiger Gleichung infolge Hydroxylamingehaltes hätte erfolgen müssen. Die nur minimalen Ausbeuten schlossen bei diesem Körper weitere Untersuchungen aus.

Der Aetherauszug des auf dieselbe Weise durch Kochen mit concentrierter Salzsäure behandelten Diacetophenontrioxims, dessen anfänglich gelbe Lösung sich während des Kochens grün färbte, ergab weisse, sternförmig zusammenschiessende Nadeln, die bei 118° C. schmolzen, aber schon einige Grade vorher erweichten, und deutlich den Gehalt an Stickstoff aufwiesen. Eine mit nur 0,0672 g Substanz ausgeführte Analyse gab jedoch keinen Aufschluss über den Körper. Das Resultat der Analyse betrug:

CO_2 = 0,1642 g entsprechend C = 66,64 %,
H_2O = 0,0308 g entsprechend H = 5,09 %,

während der vermuthete Körper

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CO\,CH_2 \\ C_6H_5CO\,CH_2 \end{matrix}\right\rangle N.OH \qquad \begin{matrix} 71{,}73\ \%\ C \text{ und} \\ 5{,}57\ \%\ H \end{matrix}$$

nach der Berechnung enthält. Allerdings reducierte bei diesem Körper der alkalisch gemachte Rückstand sofort stark Fehling'sche Lösung, was ja auf den Gehalt von Hydroxylamin schliessen liess. — Obige bei 118° C. schmelzende Substanz hätte nun nach abermaliger Behandlung mit Hydroxylamin wieder zu dem Ausgangskörper, dem Diacetophenontrioxim, führen müssen. Es resultierten jedoch hierbei verfilzte Nadeln und in so

geringer Menge, dass nur der Schmelzpunkt, der bei 122° C. lag, bestimmt werden konnte.

Nach Gesagtem mögen obige beiden Constitutionsformeln unter Anführung der beobachteten Thatsachen und nur unter gewisser Reserve hier erwähnt sein, obgleich nach den ausgeführten Analysen dieselben doch wohl ziemlich als einzige in Betracht kommende Möglichkeit erscheinen müssen.

Übrigens sind schon wiederholt bei der Einwirkung von Hydroxylamin Körper von ähnlicher Zusammensetzung und Eigenschaften beobachtet worden, jedoch immer nur mit empirischen Formeln ohne nähere Constitutionsangabe in der Litteratur erwähnt. So hat Miolati[1] in seiner Abhandlung „Über die Einwirkung des Hydroxylaminchlorhydrates auf Glyoxal" einen Körper von der Zusammensetzung $C_4 H_5 N_3 O_3$ erhalten und schreibt darüber: „Über die Constitution dieser Körper sind bisher nur Vermutungen möglich."

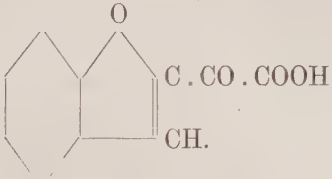
Ebenso haben Müller und Pechmann[2] bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Phenylglyoxal einen bei 219° C. schmelzenden und auch nur in Alkalien löslichen Körper von der Zusammensetzung $C_{16} H_{13} N_3 O_3$ erhalten, über den sie weiter schreiben: „Unsere Vermutungen über seine Constitution halten wir aus Mangel an Belägen zurück und geben die ausgeführten Analysen vorläufig ohne weiteren Commentar."

Ferner hat auch Roland Scholl[3], wie er in seiner Abhandlung „Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Isonitrosoketone" ausführt, bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Isonitrosoaceton neben dem gewünschten Methylglyoxim $C_3 H_6 N_2 O_2$ in nicht unbeträchtlicher Menge einen in den meisten gebräuchlicheren Lösungsmitteln unlöslichen, dagegen in Mineralsäuren, in Natronlauge und

[1] Ber. 28, R. 260.
[2] Ber. 22, 2560.
[3] Ber. 23, II. 3578.

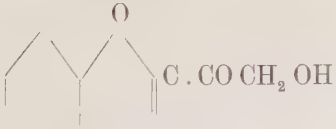
Natriumcarbonat löslichen und durch Neutralisation daraus wieder ausfällbaren Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_6 H_9 N_3 O_3$ erhalten. Eine dementsprechende Erfahrung macht Scholl auch bei der Bereitung von Phenylglyoxim, wobei er durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Isonitrosoacetophenon neben dem Phenylglyoxim einen in allen organischen Lösungsmitteln unlöslichen, dagegen in Natronlauge und heisser Salzsäure löslichen und durch Neutralisation daraus wieder fällbaren, bei 207—211° C. schmelzenden Körper erhält, dem er auf Grund der Analysen die Formel $C_{16} H_{13} N_3 O_3$ giebt, und schreibt zum Schluss: „Die beschriebenen Substanzen regen in mancherlei Hinsicht zu weiterem Studium an. Sichere Anhaltspunkte zur Beurteilung ihrer Constitution sind bisher nicht vorhanden."

Cumarylglyoxylsäure oder **Cumaroylameisensäure.**



Beabsichtigt wurde zu diesem Ester

zu kommen, durch Verseifung desselben alsdann den Alkohol



zu erhalten und durch Oxydation dieses letzteren zu obiger Säure zu gelangen.

Zu diesem Zwecke wurde das in absolutem Alkohol gelöste 1-Bromacetyl-Cumaron mit concentrierter alkoholischer Kaliumacetatlösung gekocht. Es schied sich Kaliumbromid alsbald krystallinisch ab, ein Zeichen dafür, dass die Reaktion in der beabsichtigten Weise vor sich zu gehen schien. Jedoch blieb selbst nach wiederholter derartiger Behandlung mit Kaliumacetatlösung und nach genügendem Auswaschen mit Wasser der ausgeaetherte Körper immer noch bromhaltig. Es war dies ein dickes, bräunliches Öl, das bei längerem Stehen verharzte. Auf den Thonteller gestrichen schieden sich nach längerer Zeit vereinzelt weisse Krystallnädelchen aus, jedoch in so geringer Menge, dass eine Gewinnung aus der verharzten Masse nicht möglich war.

Daraufhin wurden wiederholt Versuche mit der Abänderung ausgeführt, dass statt absoluten Alkohols Eisessig verwendet wurde. Bei fünf Minuten langem Kochen fand eine Einwirkung überhaupt nicht statt, sondern das Bromid wurde unverändert zurückgewonnen. Eine neue Menge des Bromides wurde nun mit der zehnfachen, nach der Theorie nötigen Menge frisch geschmolzenen Kaliumacetats in Eisessig eine Stunde lang über freier Flamme am Rückflusskühler erwärmt, wobei sich die anfänglich weisse Lösung hellgelb färbte. Der Aetherauszug hinterliess einen bräunlichen, krystallisierten Körper, der beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol weiss wurde. Der bei 88° C. gefundene Schmelzpunkt und die starke Bromreaktion bewiesen, dass wiederum unverändertes Bromid zurückerhalten wurde. — Ein nochmaliger mit denselben Mengenverhältnissen, jedoch im Ölbade bei einer Temperatur von 140—150° C. zehn Stunden hindurch angestellter Versuch gab beim Ausaethern einen dunkelbraunen, harzartigen Rückstand, aus dem ein Körper nicht zu isolieren war. Dieselben Versuche, mit essigsaurem

Silber statt mit Kaliumacetat ausgeführt, hatten ebenfalls keinen Erfolg.

Ebenso ergebnislos verliefen Versuche, die bezweckten, mit frisch gefälltem Silberoxyd zu einem der obigen Oxydationsprodukte zu gelangen, wobei 1 Mol. 1-Bromacetyl-Cumaron zunächst in alkoholischer Lösung und bei weiteren Versuchen nur in Wasser suspendiert mit dem aus 7 Mol. Sibernitrat durch Natronlauge frisch gefällten und genügend ausgewaschenen Silberoxyd erwärmt und längere Zeit stehen gelassen wurde.

Nahe lag es wohl noch, die Oxydation direkt zur Säure mit dem üblichen Kaliumpermanganat zu versuchen, jedoch hatte Herr Pollack, welcher nach Stoermer[1] anfänglich die weitere Bearbeitung der Synthese des 1-Acetylcumarons übernommen hatte, schon dahin zielende Versuche angestellt, wobei jedoch durch stets weitergehende Oxydation nur die Cumarilsäure erhalten wurde. Da aber Glücksmann[2] aus dem Pinakolin $CH_3 CO - C(CH_3)_3$ die Trimethylbrenztraubensäure $C(CH_3)_3 - CO - COOH$ und aus dem Acetophenon $C_6 H_5 CO . CH_3$ die Benzoylameisensäure $C_6 H_5 CO . COOH$ mittels alkalischen Kaliumpermanganats unter guter Eiskühlung dargestellt und somit die Popoffsche Annahme widerlegt hat, nach der bei der Oxydation von Ketonen in der Regel Spaltung eintreten soll, so wurde, gestützt auf diese Erfahrungen, in analoger Weise die Oxydation des 1-Acetylcumarons versucht, welche, wenn auch mit sehr geringer Ausbeute, gelang.

Zu 5 g fein zerriebenem und in Wasser suspendiertem 1-Acetylcumaron, das sich in einem Rundkolben von ca. 1 Liter Inhalt befand, der gut mit Eis gekühlt wurde, wurde tropfenweise aus einem Scheidetrichter eine ebenfalls mit Eis gekühlte Lösung von 10 g Kaliumpermanganat und 3,75 g Kaliumhydroxyd in ungefähr 275 g Wasser

[1] Ber. 30, 1711.

[2] Monatshefte für Chemie: Jahrgang 1889, pag. 664 ff., und 1890, pag. 271 ff.

unter häufigem Umschütteln des Reaktionsgemisches zugelassen. Hierbei wurde die Vorsicht geübt, dass nicht nur von aussen gut gekühlt, sondern auch von Zeit zu Zeit kleine Eisstücke sowohl in den Kolben, der das Keton enthielt, als auch in die Kaliumpermanganatlösung eingetragen wurden. Dem Mengenverhältnisse war die Gleichung

$$C_{10}H_8O_2 + 2\,KMnO_4 = C_{10}H_6O_4 + 2\,KMnO_2 + 2\,KOH$$

zu Grunde gelegt. Nach Beendigung der Operation wurde das Gemisch mehrere Stunden bei Seite gestellt, bis sich der Braunstein vollständig abgesetzt hatte und die darüber stehende Flüssigkeit klar geworden war. Hierauf wurde die Lösung abfiltriert und der Braunsteinbrei selbst noch wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen. Alsdann wurde das Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt und, wenn nötig, unter Zusatz von Tierkohle aufgekocht, filtriert und nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Kaliumsalz die Säure frei gemacht. Hierbei schied sich in kleiner Menge die in Wasser sehr schwer lösliche, bereits bekannte Cumarilsäure aus, die nach dem Umkrystallisieren aus gleichen Teilen Alkohol und Wasser bei 190° C. schmolz. Das schwach gelblich gefärbte Filtrat wurde wiederholt mit Aether ausgezogen und die aetherischen Auszüge in einer Krystallierschale an der Luft verdunstet. Dabei krystallisierte ein Körper in langen Nadeln aus, die sich in Natriumbicarbonatlösung unter Aufbrausen lösten. Die Lösung des Natriumsalzes wurde, wenn nötig, nochmals mit Tierkohle behandelt, filtriert, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die freie Säure abermals ausgeaethert. Da sie sehr leicht in Wasser löslich ist, so war sie auch bequem von der in Wasser sehr schwer löslichen Cumarilsäure zu reinigen. Sie wurde aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert und bildet so kleine, weisse, glänzende Nadeln, die bei 156° C. zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. Leider war

die Ausbeute sehr gering und konnte auch trotz mehrfacher Versuche nicht verbessert werden, sodass von der Darstellung von Derivaten derselben abgesehen werden musste. Identificiert wurde die Säure ausser mit den ausgeführten Analysen noch durch die bekannte Claisensche[1] Reaktion, die den Körper als „Ketonsäure" charakterisierte. Zu diesem Zwecke wurden einige Krystalle der Säure auf einem Uhrglase mit einigen Tropfen thiophenhaltigen Benzols übergossen und alsdann mit einem Glasstab ein Tropfen concentrierte Schwefelsäure hinzugefügt. Sofort nahmen die Krystalle eine tiefrote bis rot-violette Färbung an, die sich allmählich auf die ganze Flüssigkeit erstreckte.

Analysen:

1. 0,1404 g Substanz ergaben 0,3237 g Kohlensäure, Wasser verloren, entsprechend 62,88 % C.

2. 0,1126 g Substanz ergaben 0,2598 g CO_2 und 0,0354 g H_2O, entsprechend einem Gehalt von 62,93 % C. und 3,49 % H.

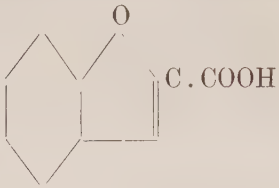
Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 63,16 %	62,88 %	62,93 %
H = 3,16 %.	—	3,49 %.

Nimmt man obige Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur vor und erwärmt am Ende der Operation das Reaktionsgemisch schwach, dann entsteht hauptsächlich die Cumarilsäure, während die Ketonsäure nur in Spuren nachgewiesen werden konnte. Übrigens wurde auch das 1-Bromacetyl-Cumaron, und zwar 2 g davon mit einer aus 2,7 g Kaliumpermanganat, 1 g Ätzkali und 85 g Wasser bestehenden Lösung unter guter Eiskühlung nach der Glücksmann'schen Methode der Oxydation unterworfen. Hierbei entstand nur die Cumarilsäure, und zwar 0,15 g = 11,5 % der Theorie, die umkrystallisiert bei

[1] Ber. 16, II, 2971.

190° C. schmolz. Es ist wohl anzunehmen, dass hierbei durch das Bromatom der Körper leichter, als das Keton selbst, vom Permanganat angegriffen wurde und infolge dessen die Oxydation alsbald bis zur Cumarilsäure erfolgte, ohne dass die Ketonsäure nebenbei entstand. Von dieser zwar bekannten, aber auch auf obige Weise erhaltenen Cumarilsäure wurden mehrere bisher noch unbekannte, weiter unten behandelte Derivate dargestellt in der Absicht, von diesen aus wiederum zu Cumaronen zu kommen.

Die Cumarilsäure oder 1-Cumaroncarbonsäure

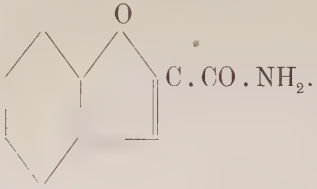


selbst wurde natürlich zu diesem Zwecke nach der bereits bekannten, weit einfacheren und fast quantitative Ausbeuten gebenden Methode von Fittig und Ebert[1] aus dem Cumarindibromid dargestellt und letzteres nach Perkin[2], indem 52 g fein zerriebenes Cumarin in Schwefelkohlenstoff gelöst und diese Lösung zu 60 g ebenfalls mit Schwefelkohlenstoff verdünntem Brom allmählich hinzugesetzt wurde. Das nach dem freiwilligen Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs in grossen Krystallen zurückbleibende Cumarindibromid wurde zur Entfernung anhaftenden Broms mit etwas kaltem Alkohol gewaschen und alsdann zerrieben in kleinen Portionen in überschüssige, heisse, alkoholische Kalilösung eingetragen, wobei eine ziemlich heftige Reaktion unter Bromkaliumabscheidung stattfindet. Zum Schlusse wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann Wasser bis zur klaren Lösung

[1] Annal. 216, 163.
[2] Annal. 157, 116.

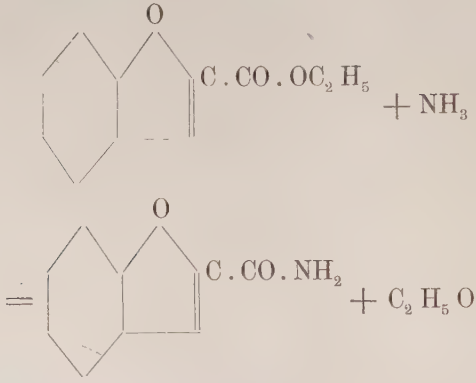
zugesetzt, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in heissem Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt. Hierbei schied sich die Cumarilsäure als dicker weisser Niederschlag ab. Mit Tierkohle behandelt, und aus gleichen Teilen Alkohol und Wasser umkrystallisiert, bildet sie weisse, silberglänzende Blättchen, die bei 191—192° C. schmelzen. Nach dieser Darstellungsweise wurden wiederholt 85—90 % der theoretischen Ausbeute erhalten.

Cumarilamid.



Um zu dem Amid der Cumarilsäure zu gelangen, wurde zunächst der bereits bekannte Aethylester dargestellt, indem in eine concentrierte Lösung von Cumarilsäure in wasserfreiem Aethylalkohol gut getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung ca. eine Stunde lang eingeleitet wurde. Alsdann wurde die Flüssigkeit mit Wasser im Scheidetrichter gut durchgeschüttelt, nach dem Entfernen des Wassers die letzten Spuren von Säure durch Schütteln mit Natriumcarbonatlösung beseitigt und alsdann der Ester mit Aether extrahiert. Die aetherische Lösung wurde filtriert, der Aether verdunstet und das zurückbleibende, dicke, braune Öl in ein Kältegemisch von Eis und Kochsalz gestellt, worin es in kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Der durch wiederholtes Abpressen auf dem Thonteller zur Weiterverarbeitung genügend gereinigte Aethylester wurde nun in wenig Alkohol gelöst, in einer weithalsigen Stöpselflasche mit concentriertem Ammoniak kurze Zeit kräftig durchgeschüttelt und darauf einige Stunden bei Seite gestellt. Hierbei schied sich allmählich das Amid teils in Flocken, teils in harten Krusten ab,

die auf dem Thonteller zerrieben und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. So bildet das Amid weisse Blättchen, die scharf bei 159° C. schmelzen und in Aether und Alkohol leicht, in heissem Wasser auch, aber schwerer löslich sind. Die Bildung des Amids stellt folgende Gleichung dar:

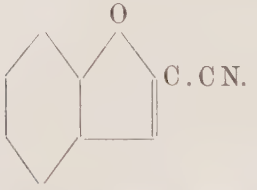


Stickstoffbestimmung:

0,1304 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 10 ccm feuchten Stickstoff bei 14° C. und 747 mm Barometerstand, entsprechend einem Gehalt von 8,78 % N.

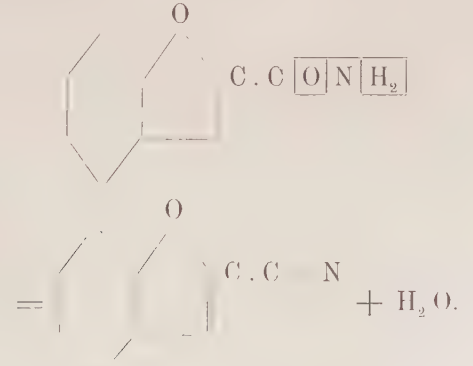
Berechnet:	Gefunden:
N = 8,69 %.	8,78 %.

Cumarilsäurenitril.



Zur Darstellung des Nitrils der Cumarilsäure wurden 1,1 g Cumarilamid in einem, um es vor Feuchtigkeit zu schützen, mit einem Chlorcalciumrohr verschlossenen Kölbchen mit einem Überschuss von recht trockenem

Phosphorpentoxyd versetzt. Beim Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur blieb das Gemisch weiss und sah man auch keine Einwirkung vor sich gehen. Auf dem Wasserbade erwärmt, färbte es sich jedoch bald rosa bis schliesslich tiefrot. Da aber immer noch in dem allmählich feucht gewordenen Reaktionsgemisch deutlich weisse Blättchen, anscheinend unverändertes Amid, zu sehen waren, so wurde schliesslich der Kolben noch ca. eine Stunde im Ölbade auf 110 ° — 120 ° C. erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Masse portionenweise in gut von aussen gekühltes Wasser, in dem sich auch Eisstücke befanden, geschüttet, wobei sich das Phosphorpentoxyd unter starkem Zischen auflöste, während das Nitril sich als bräunlicher, fester Körper auf dem Boden des Gefässes absetzte. Dasselbe wurde abfiltriert und die wässrige Lösung ausgeaethert. Auf diese Weise wurden von 1,1 g Amid ca. 0,5 g Nitril = 51,5 % der Theorie erhalten. Der Körper riecht deutlich und stark nach Cassia-Zimmt, beziehungsweise erinnert der Geruch ganz besonders an den frisch destillierten Zimmtwassers. Aus Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser krystallisiert das Nitril in langen, haarfeinen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 36 ° C. schmelzen. Die Bildung des Nitrils erfolgte aus dem Amid unter Abspaltung von Wasser durch Einfluss des Phosphorpentoxyd nach der Gleichung:

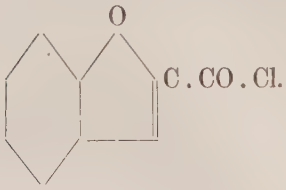


Stickstoffbestimmung:

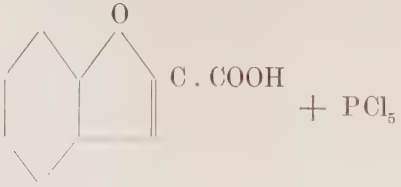
0,1162 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 9,8 ccm feuchten Stickstoff bei 16° C. und 761 mm Barometerstand, entsprechend 10,05 % N.

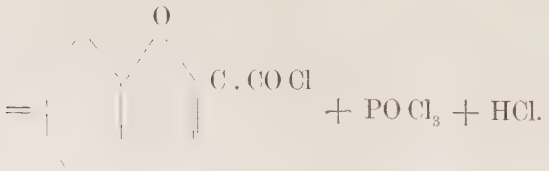
Berechnet:	Gefunden:
N = 9,79 %.	10,05 %.

Cumarilsäurechlorid.



10 g trockene und fein zerriebene Cumarilsäure wurden in einem trockenen Rundkolben mit etwas mehr als der molekularen Menge, ca. 13—14 g fein pulverisiertem Phosphorpentachlorid unter dem Abzuge versetzt und beide Substanzen gut durch einander geschüttelt. Alsdann wurde der Kolben auf dem Wasserbade erwärmt, wobei unter lebhafter Salzsäureentwickelung und Verflüssigung des Gemisches, das sich hierbei braun färbte, die Reaktion nach folgender Gleichung vor sich ging:





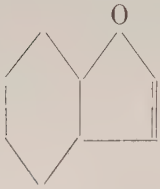
Noch warm wurde das verflüssigte Gemisch in ein Fraktionierkölbchen gegossen und unter dem Abzuge unter Benutzung eines Verlängerungsrohres bei gewöhnlichem Druck der Destillation unterworfen. Nachdem zunächst sowohl Dämpfe von Salzsäure, sowie bei ca. 110° C. das Phosphoroxychlorid übergegangen waren, stieg das Thermometer schnell in die Höhe und ging das Cumarilsäurechlorid bei 264—265° C. als hellgelb gefärbte Flüssigkeit über. Dieselbe erstarrte schnell sowohl in der Vorlage, als auch am Ende des Verlängerungsrohres zu einer gelblich-weissen, verzweigte Nadeln darstellenden, relativ harten Krystallmasse. Auf dem Thonteller wurde sie zerdrückt und auf diese Weise von dem anhaftenden Öle befreit. Nochmals destilliert, ging das Chlorid als wasserhelles Öl über, das zu rein weissen Krystallen in der Vorlage erstarrte, die alsdann auf dem Thonteller und im Absaugeexsiccator getrocknet den Schmelzpunkt 52° C. zeigten. Das Chlorid besitzt einen nicht unangenehmen, an Bittermandelöl schwach erinnernden Geruch. Mit Wasser im Reagensglase erwärmt, zersetzt es sich in Cumarilsäure und Salzsäure. Nach Zusatz von Natronlauge zur Lösung wurde aus dem nun gebildeten Natriumsalz die Cumarilsäure mittels verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt, die alsdann durch den Schmelzpunkt bei 190° C. sich als solche erwies.

Chlorbestimmung:

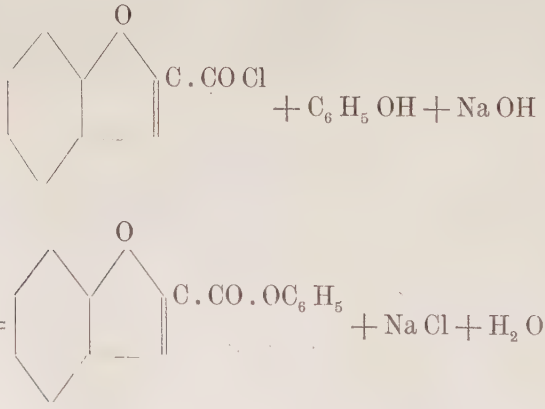
0,2294 g Substanz mit Silbernitrat und rauchender Salpetersäure, im geschlossenen Rohr auf 180—190° C. im Schiessofen erhitzt, ergaben 0,1804 g AgCl, entsprechend einem Gehalt von 78,64 % AgCl, beziehungsweise 19,45 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 19,67 %	19,45 %

Cumarilsäure-Phenylester.



Nach der Schotten-Baumann'schen[1] Methode wurde in einem Reagensrohr ca. 1 g krystallisiertes Phenol in ungefähr 5 ccm Wasser gelöst, 0,5 g Cumarilsäurechlorid hinzugesetzt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und unter kräftigem Schütteln kurze Zeit über der Flamme erwärmt. Alsbald schied sich ein Öl ab, das beim Abkühlen des Reaktionsgemisches zu farblosen Krystallen erstarrte. Dieselben wurden abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und auf einer Thonplatte getrocknet. In Alkohol gelöst, krystallisiert der Cumarilsäure-Phenylester nach Zusatz von wenig Wasser in langen, weissen Nadeln, die bei 101° C. schmelzen. Die Bildung des Phenylesters erfolgte nach der Gleichung:



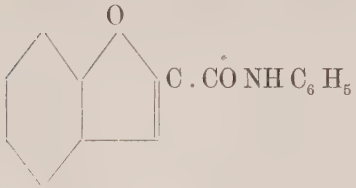
[1] Ber. 19, 3218.

Analyse:

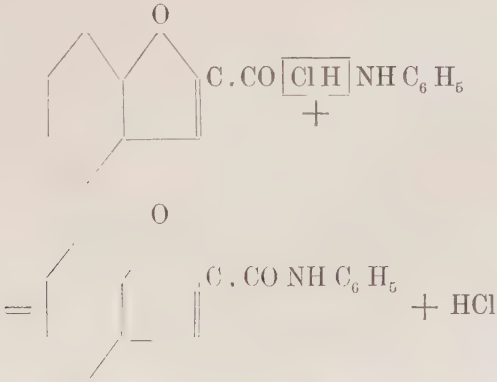
0,1406 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,3874 g CO_2 und 0,0582 g H_2O, entsprechend einem Gehalt von 75,14 % C und 4,59 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 75,63 %	75,14 %
H = 4,20 %.	4,59 %.

Das Cumarilanilid



wurde erhalten durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. Cumarilsäurechlorid mit etwas mehr als der theoretisch nötigen Menge frisch destilliertem Anilin. Alsdann wurde kurze Zeit gekocht, wonach beim Erkalten das nach der Gleichung



entstandene Cumarilanilid krystallinisch erstarrte. Zur vollständigen Entfernung des überschüssigen Anilins wurde das Anilid nach dem Absaugen wiederholt mit verdünnter Essigsäure schwach erwärmt und mit heissem Wasser

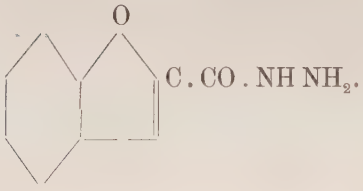
nachgewaschen. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet es kleine gelblich-weisse Nadeln, die bei 159° C. scharf zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. Es ist in Alkohol löslich, unlöslich in Wasser.

Stickstoffbestimmung:

0,1208 g Substanz im Kohlensäurestrom verbrannt, ergaben bei 15° C. und 749 mm Barometerstand 6,7 ccm Stickstoff, entsprechend einem Gehalt von 6,33 % N.

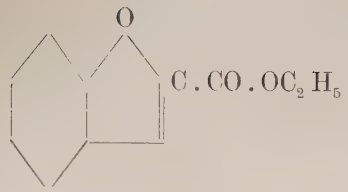
Berechnet:	Gefunden:
N = 5,90 %.	6,33 %.

Cumarilhydrazid.

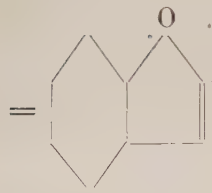


Das Hydrazid der Cumarilsäure wurde nach Curtius[1] durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den nach der schon vorher beim Cumarilamid angegebenen Weise dargestellten Cumarilsäureäthylester gewonnen, und zwar, wie folgt: 1 Mol. bezw. 5 g Ester wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst und allmählich zu 1½ Mol. Hydrazinhydrat bezw. zu 4 g einer 50prozentigen Hydrazinhydratlösung gesetzt, alsdann ca. eine Stunde lang auf gut siedendem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Beim Erkalten erstarrte das Gemisch vollständig zu einer Krystallmasse. Die Reaktion ging hierbei nach der Gleichung vor sich:

[1] Ber. 27. R. 896.



$$+ N_2 H_4, H_2 O$$



$$+ C_2 H_5 OH + H_2 O.$$

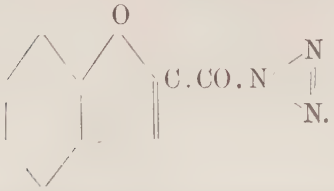
Aus sehr verdünntem Alkohol krystallisiert das Hydrazid in verfilzten, weissen Nadeln vom Smp. 172 ° C. Dasselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter, in Alkohol leicht löslich, dagegen in Aether und Benzol unlöslich. Es reduciert sowohl Fehling'sche Lösung, wie auch ammoniakalische Silberlösung. Von 5 g Ester wurden auf diese Weise 2,7 g Cumarilhydrazid = 63 % der theoretischen Ausbeute gewonnen.

Stickstoffbestimmung:

0,143 g Substanz ergaben bei 17,5 % C. und 757 mm Barometerstand 20,2 ccm Stickstoff, entsprechend 16,09 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 15,91 %.	16,09 %.

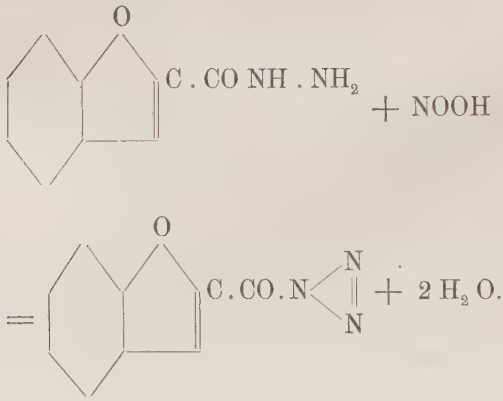
Cumarilsäureazid.



Nach der von Curtius[1] angegebenen Methode über

[1] Ber. 27, R. 898.

die Darstellung von Säureaziden wurde 1 g Cumarilhydrazid in ca. 500 g heissem Wasser gelöst und diese Lösung in Eis bis auf ungefähr 2—4 ° C. abgekühlt. Alsdann wurde 1 Mol. beziehungsweise ungefähr 0,5 g 87 procentiges Natriumnitrit, ebenfalls in Wasser gelöst und gut abgekühlt, hinzugesetzt. Auf Zusatz von verdünnter Essigsäure im Überschuss schied sich das Azid sofort in voluminösen, weissen Flocken ab. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet es kleine, weisse Blättchen, die bei 109 ° C. schmelzen. Das Cumarilsäureazid ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Benzol löslich. Auf Platinblech erhitzt, verpufft es. Seine Entstehung erklärt die folgende Gleichung:



Stickstoffbestimmungen:

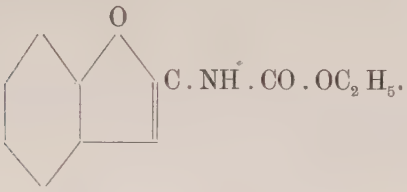
1. 0,1444 g Substanz ergaben bei 17 ° C. und 759 mm Barometerstand 28,4 ccm Stickstoff, entsprechend 22,52 %.

2. 0,1632 g Substanz ergaben bei 20 ° C. und 759 mm Barometerstand 32,6 ccm Stickstoff, entsprechend 22,48 %.

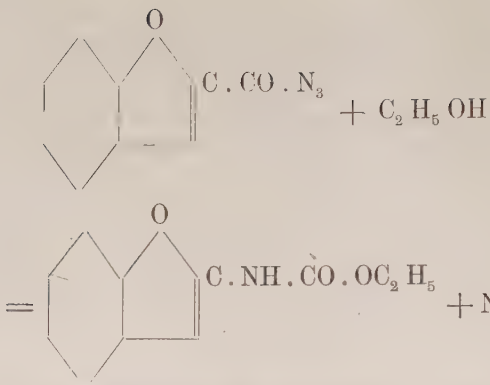
Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
N = 22,46 %.	22,52 %.	22,48 %.

Interessant war es, zu beobachten, dass bei beiden Verbrennungen zunächst genau zwei Drittel des Gesamtstickstoffs bei sehr mässigem Erhitzen, ohne dass der Ofen unter der Substanz schon geheizt war, entwichen, während das letzte Drittel erst bei stärkerem Erhitzen entwickelt wurde.

Cumarylurethan oder **Urethylcumaron.**



Zur Darstellung des Cumarylurethans wurden 4 g Azid mit 50 g absolutem Aethylalkohol ungefähr zwei Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Cumarylurethan mit Wasser ausgefällt und alsdann wieder aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet grosse, glänzende, weisse Schuppen vom Smp. 141° C. Um zu sehen, ob das Azid in dieser Zeitdauer auch vollständig umgesetzt worden ist, wurde ein zweiter Versuch angestellt, bei welchem sechs Stunden lang in der oben angegebenen Weise erhitzt wurde. Es resultierte hierbei ein Körper von denselben Eigenschaften und genau demselben Schmelzpunkte, woraus ersichtlich war, dass ein zweistündiges Erhitzen völlig zur Umsetzung genügt. Dagegen genügte ein kurzes Aufkochen des Azides mit Aethylalkohol nicht, da dabei das unzersetzte Azid wiedergewonnen wurde, was durch den Schmelzpunkt und die oben erwähnte zweite Analyse des Azides sich erwies. Die Reaktion verlief nach der Gleichung:



Das Cumarylurethan ist in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht löslich, dagegen unlöslich in Wasser und Petrolaether.

Stickstoffbestimmung:

0,158 g Substanz ergaben bei 17 ° C. und 768 mm Barometerstand 9,8 ccm Stickstoff, entsprechend einem Gehalt von 7,19 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 6,83 %.	7,19 %.

Versuche zur Darstellung des 1-Amidocumarons.

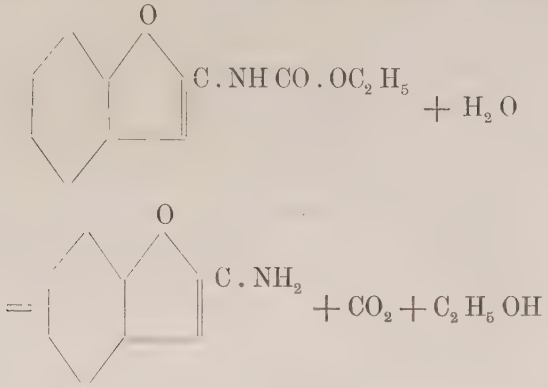
Unter Bezugnahme auf die theoretisch schon in der Einleitung näher ausgeführten Bedingungen, unter denen es möglich schien, im Anschluss an verschiedene im Laufe dieser Arbeit dargestellte Körper zu dem 1-Amidocumaron zu gelangen, konnte man wohl annehmen, dass in erster Linie das soeben besprochene Cumarylurethan hierfür sich ganz besonders als geeignet erweisen dürfte.

I.

Wie Curtius[1] von dem Phenylaethylurethan $C_6H_5NHCO.OC_2H_5$ durch Spaltung mit concentrierter

[1] Ber. 27, I. 778.

Salzsäure zum Anilin $C_6H_5NH_2$ kommt, so wurden auch mit dem oben dargestellten Cumarylurethan oder Urethylcumaron, das ja an sich schon als Derivat des 1-Amidocumarons aufzufassen ist, Spaltungsversuche angestellt in der Hoffnung, bei der analog verlaufenden Reaktion



zu dem 1-Amidocumaron zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde das Cumarylurethan mit concentrierter Salzsäure gekocht, nach dem Erkalten mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeaethert, wobei die aetherische Lösung nach dem Verdunsten des Aethers keinen Rückstand hinterliess. Die ausgeaetherte alkalische Lösung wurde nun wieder mit Salzsäure angesäuert und abermals ausgeaethert. Nach dem Verdunsten der aetherischen Lösung hinterblieb ein weisser, warzig-krytallinischer Körper, der umkrystallisiert bei 144° C. schmolz. Die wässrige Lösung desselben reagierte sauer. In Sodalösung war die Substanz unter Aufbrausen leicht löslich, was sie als Säure charakterisierte. In Wasser gelöst, färbte sich der Körper auf dem Uhrglase, mit wenig Eisenchloridlösung versetzt, dunkelviolett, was darauf schliessen liess, dass sich die o-Oxyphenylessigsäure gebildet haben könnte. Zur Identificierung wurde dieselbe durch Destillation in das zugehörige Anhydrid, das Lakton, übergeführt. Unter Wasserabspaltung ging sie bei 238—241° C. (Baeyer

und Fritsch geben den Siedepunkt bei 236—238° C. an) als hellgelbes Öl über, dass sehr bald erstarrte. Dieses Lakton schmolz bei 29° C., ging aber, mit einer Spur der zufällig zur Verfügung stehenden, bei 49° C. schmelzenden Modifikation geimpft, sofort in diese über.

Nunmehr wurde die Spaltung des Urethylcumarons mittels concentrierter, alkoholischer Kalilauge versucht, indem dasselbe ungefähr zwei Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht wurde. Mit Wasser versetzt und ausgeaethert, hinterblieb ein weisser Körper in geringer Menge, der sich aber durch den Stickstoffgehalt und Schmelzpunkt als noch unzersetztes Urethylcumaron erwies. Die rückständige Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und abermals ausgeaethert, wobei wiederum die o-Oxyphenylessigsäure resultierte, die diesmal den Schmelzpunkt 143° C. zeigte. Auf diese Weise hatte sowohl die mit concentrierter Salzsäure als auch die mit concentrierter alkoholischer Kalilauge versuchte Spaltung des Urethylcumarons in beiden Fällen unter Zerfall des Furankerns zu der bereits bekannten o-Oxyphenylessigsäure geführt, deren Schmelzpunkt übrigens bei 143—144° C. gefunden wurde, während Baeyer und Fritsch[1] denselben bei 137° C. liegend angegeben haben.

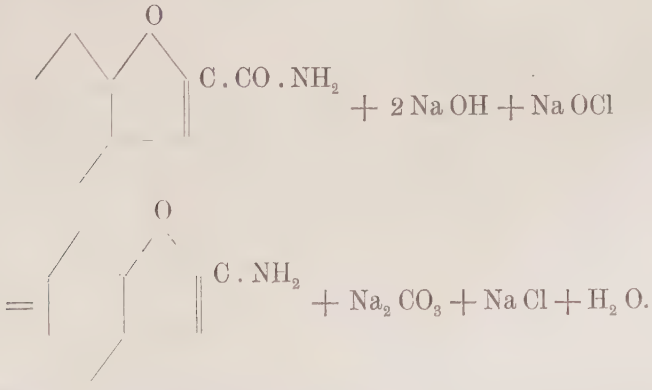
II.

In zweiter Linie wurden nun Versuche mit dem Cumarilamid angestellt. Der Theorie nach sollte gemäss der bekannten A. W. Hofmann'schen[2] Reaktion mittels Brom und Kalilauge das Säureamid in das entsprechende primäre Amin, das in diesem Falle gleichbedeutend mit dem 1-Amidocumaron wäre, umgewandelt werden. Zu diesem Zwecke wurde nun in einem Kölbchen 1 Mol. (= 4 g) Cumarilamid mit 1 Mol. (= ca. 4 g) Brom versetzt und hierzu eine Lösung von 2,3 g Kaliumhydroxyd in 25 g

[1] Ber. 17, 974.
[2] Ber. 15, 762.

Wasser bis zur Gelbfärbung hinzugesetzt und diese Mischung aus einem Tropftrichter im Laufe weniger Minuten in ununterbrochenem Strahle in eine auf 70—75 ° C. auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von 4,2 g Kaliumhydroxyd in 10 g Wasser zugelassen. Alsdann wurde noch ungefähr eine halbe Stunde das Gemisch bei derselben Temperatur erwärmt und darauf der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Bei einem zweimaligen Versuche in dieser Weise wurde beim Behandeln des Reaktionsgemisches mit Wasserdämpfen nur Ammoniak nachgewiesen, während im Destillationskolben sich Cumarilsäure befand, die sich zurückgebildet hatte, und zwar als Kaliumsalz. Auf Säurezusatz schied sich die freie Cumarilsäure aus, die durch den Schmelzpunkt bei 190 ° C. als solche nachgewiesen wurde.

Ein weiterer Versuch wurde gleichfalls mit dem Cumarilamid nach einer Modifikation der A. W. Hofmannschen Methode, und zwar nach dem der Badischen Anilin- und Sodafabrik[1] für die Darstellung der Anthranilsäure aus Phtalimid und Phtalaminsäure patentierten Verfahren mittels einer genau eingestellten Natriumhypochloritlösung bei Gegenwart von freiem Alkali ausgeführt. Hierbei sollte die Reaktion nach der Gleichung verlaufen:



[1] D. R. Pat. No. 55988, vide Schulz, Chemie des Steinkohlenteers, Bd. I, pag. 275.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst eine genau eingestellte Natriumhypochloritlösung in der Weise dargestellt, dass 100 g Chlorkalk in einer geräumigen Flasche mit 500 g 40 ° C. warmem Wasser wiederholt kräftig durchgeschüttelt wurden. Nach eintägigem Stehen im Dunkeln wurde das Gemisch mit 67 g trockenem Natriumcarbonat ($Na_2 CO_3 H_2 O$) versetzt, abermals gut durchgeschüttelt und mehrere Stunden bei Seite gestellt. Alsdann wurde die Flüssigkeit von dem kohlensauren Kalk abgesaugt, filtriert und der Gehalt an Natriumhypochlorit nach Zusatz von Jodkalium und Säure mit volumetrischer Natriumthiosulfatlösung bestimmt. Diese Lösung enthielt darnach 1,37 % Natriumhypochlorit.

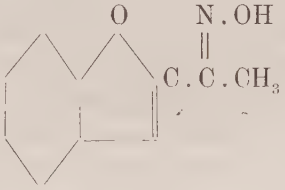
Nunmehr wurden in ein Kölbchen 2 g Cumarilamid, 2,5 g Natriumhydroxyd und ca. 8 g Wasser gebracht, unter beständigem Umrühren mit 67,5 g obiger Natriumhypochloritlösung versetzt und auf dem Wasserbade bis zu 80 ° C. allmählich erwärmt. Bei ca. 40 ° C. fängt die Flüssigkeit an, sich gelblich und bei steigender Temperatur allmählich braun zu färben, wobei auch das vorher nur suspendiert gewesene Amid sich völlig auflöst. Nach dem Erkalten wurde die Lösung ausgeaethert, der Aetherauszug hinterliess jedoch keinen Rückstand und in der wässrigen Lösung konnte wieder nur die zurückgebildete Cumarilsäure nachgewiesen werden.

Derselbe Versuch wurde nun nochmals mit 3 g Cumarilamid und den dementsprechenden Mengenverhältnissen von Natriumhydroxyd (3,75 g in ca. 12 g Wasser) und Natriumhypochloritlösung (101 g) mit der Abänderung ausgeführt, dass die Reaktion nur bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen sollte, weshalb das Gemisch über Nacht sich selbst überlassen wurde. Es hatte sich wiederum bräunlich gefärbt, jedoch war noch eine ziemliche Menge ungelöstes Amid vorhanden, das jedoch nach ungefähr dreistündigem Schütteln in der Schüttelmaschine völlig in Lösung ging. Beim Ausaethern der Lösung hinterblieb

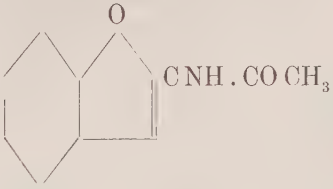
abermals kein Rückstand, dagegen konnte auf Zusatz von Salzsäure zu der wässrigen Lösung die Cumarilsäure wieder abgeschieden und durch den Schmelzpunkt als solche bestimmt werden.

III.

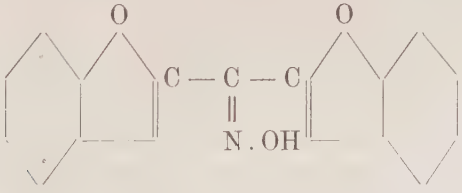
Nach diesen negativ verlaufenen Versuchen boten nur noch die beiden Oxime, 1. das 1-Acetylcumaronoxim und 2. das unten dargestellte Dicumarylketonoxim, wie in der Einleitung näher ausgeführt worden ist, die Möglichkeit, nach der Beckmann'schen[1] Umlagerung wiederum zu Derivaten des 1-Amidocumarons zu gelangen und durch Spaltung dieser das 1-Amidocumaron selbst zu erhalten. So konnte man erwarten, aus dem 1-Acetylcumaronoxim



durch Umlagerung den Körper

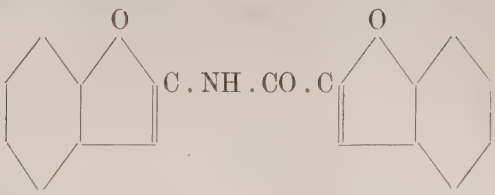


und aus dem Dicumarylketonoxim



[1] Ber. 19, 988; 20, 1507 und A. Hantzsch, Ber. 24, 55.

auf dieselbe Weise den Körper

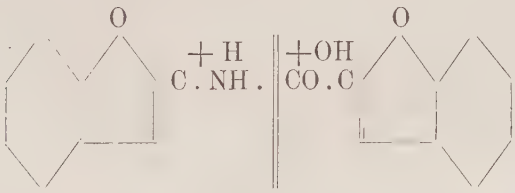


zu erhalten.

Von dem 1-Acetylcumaronoxim wurden nun 2 g in wasser- und alkoholfreiem Aether gelöst und allmählich 3 g fein pulverisiertes Phosphorpentachlorid unter wiederholtem Umschütteln des Reaktionsgemisches zugesetzt. Alsdann wurde unter Eiskühlung Wasser zugefügt, wobei jedoch die Masse verharzte. Deshalb wurde bei einem zweiten Versuch die aetherische Lösung abgegossen und in einem Scheidetrichter mit Wasser gut durchgeschüttelt, alsdann abgehoben und zum Verdunsten bei Seite gestellt. Der daraus gewonnene Körper erwies sich jedoch als unzersetztes Oxim. Es wurden nun mit demselben Oxim noch einige Versuche angestellt, bei denen einesteils mehr Phosphorpentachlorid, anderenteils auch Wärme angewandt wurde, indem z. B. einige Versuche in der Weise ausgeführt wurden, dass 1 g Acetylcumaronoxim mit ungefähr 4 g Phosphorpentachlorid eine halbe Stunde lang auf schwach siedendem Wasserbade erwärmt wurde. Es resultierte hierbei ein sehr verschieden zwischen 137 bis 144 ° C. schmelzender, stark aromatisch riechender Körper in weissen Blättchen. Nach dem Kochen desselben mit concentrierter Salzsäure ergab die verdünnte und ausgeaetherte Lösung keinen Rückstand. Dagegen mit concentrierter alkoholischer Kalilauge gekocht, mit Salzsäure angesäuert und ausgeaethert, wurde, allerdings nur einmal, ein bräunliches, allmählich krystallisierendes Öl in Spuren gewonnen, das mit Eisenchloridlösung wieder die dunkelviolette Färbung gab. Mithin dürfte auch hierbei wieder die o-Oxyphenylessigsäure entstanden sein. Ebenso blieben

Versuche, die unter — 10 ° C. ausgeführt wurden, ohne Erfolg, sondern wurde dabei stets das Oxim zurückerhalten.

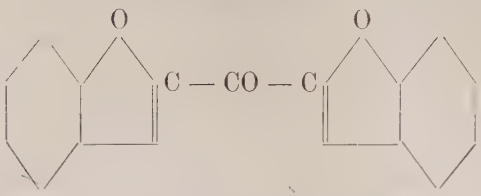
Relativ mehr Aussicht bot nun noch schon seines symmetrischen Baues wegen das Dicumarylketonoxim. 1 g desselben wurde in Aether suspendiert, unter Eiskühlung mit 3—4 g fein pulverisiertem Phosphorpentachlorid in kleinen Portionen versetzt und dabei wiederholt umgeschüttelt. Nach ungefähr einer halben Stunde wurde die gelbe aetherische Lösung in gekühltes Wasser filtriert und gut durchgeschüttelt. Der Aetherauszug hinterliess nach dem Verdunsten ein gelbbraunes, schmieriges Harz, das auf dem Thonteller getrocknet und zerrieben ein rötliches, ziegelmehlfarbiges, krystallinisches Pulver darstellte, aus dem sich ein Körper nicht isolieren liess. Übrigens zeigte das Reaktionsprodukt trotz wiederholten Schüttelns mit Wasser starke Halogenreaktion. Ein weiterer Versuch mit dem Dicumarylketonoxim und Phosphorpentachlorid gab einen gelben Körper, der bei ca. 140 ° C. unter Bräunung und Zersetzung schmolz. Mit concentrierter Salzsäure gekocht und mit Wasser verdünnt, ergab die saure Lösung beim Ausaethern eine Spur eines gelblichen Öles. Wäre nun thatsächlich, wenn auch vielleicht nur in Spuren, die Bildung des gewünschten Amidoderivates



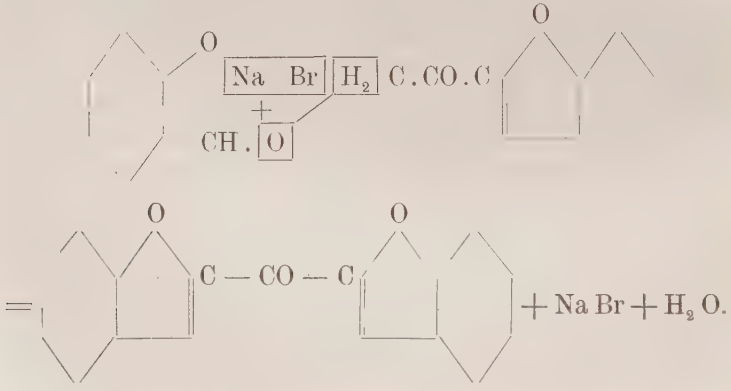
erfolgt, dann hätte bei der Spaltung, wie oben angedeutet, doch wenigstens etwas Cumarilsäure entstehen müssen, was nicht der Fall war.

Somit wurden weitere Versuche, auf diesem Wege zu dem 1-Amidocumaron zu gelangen, als aussichtslos aufgegeben.

Dicumarylketon.



Dieses Keton wurde durch Condensation aus molekularen Mengen Natriumsalicylaldehyd und 1-Bromacetyl-Cumaron unter Bildung von 1 Mol. Bromnatrium und Austritt von 1 Mol. Wasser erhalten nach der Gleichung:



Die Darstellung desselben erfolgte in der Weise, dass zunächst 1 g metallisches Natrium in einem Kölbchen in wasserfreiem Alkohol gelöst und das nun gebildete Natriumaethylat in einer Reibschale mit 5 g Salicylaldehyd gut verrieben wurde. Alsdann wurden ca. 9 g 1-Bromacetylcumaron (etwas weniger, als nach der Theorie (= 9,8 g) nötig, um der Verunreinigung durch eventuell nicht in Reaktion getretenes Bromid vorzubeugen), ebenfalls in wasserfreiem Alkohol gelöst, hinzugesetzt und das Gemisch ungefähr eine Stunde lang in einem Rundkolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, wobei es sich allmählich braun färbte. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen ging das Keton nicht, wie vermutet wurde,

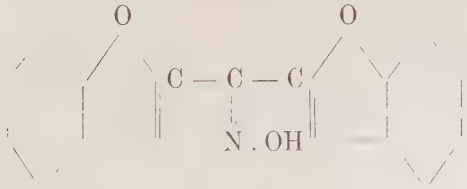
über, selbst nicht bei Einwirkung überhitzten Wasserdampfes. Auf diese Weise gingen nur Spuren von nicht in Reaktion getretenem Salicylaldehyd über. Im Kolben verblieb in grösserer Menge ein dunkel gefärbter, harzartiger Körper, der, auf dem Thonteller getrocknet und zerrieben, ein kaffeebraunes Pulver darstellte. Den Körper rein zu erhalten, machte mannigfache Schwierigkeiten. Am besten gelang es, natürlich immer mit nicht unerheblichen Substanzverlusten, durch Übergiessen desselben mit Aether auf dem Thonteller. Der grösste Teil der färbenden und harzigen Bestandteile löste sich auf diese Weise rasch auf und zog in den Thonteller ein. Durch wiederholtes Behandeln mit Tierkohle in alkoholischer Lösung, auch mitunter durch zwei- bis dreistündiges Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle am Rückflusskühler, krystallisiert das Dicumarylketon alsdann auf wenig Wasserzusatz hin in goldgelben, sehr elastischen Blättchen vom Smp. 154 ° C. aus. Dieselben sind in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol und Petrolaether löslich, dagegen unlöslich in Wasser.

Analyse:

0,1166 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,3308 g CO_2 und 0,0442 g H_2O, entsprechend einem Gehalt von 77,37 % C und 4,21 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 77,86 %	77,37 %
H = 3,82 %.	4,21 %.

Dicumarylketonoxim.



1 Mol. (= 2 g) Dicumarylketon wurde in ungefähr

50 g absolutem Alkohol gelöst, in Eis gekühlt und mit gleichfalls gekühlten Lösungen von 3 Mol. salzsaurem Hydroxylamin (= 1,6 g in 4 g Wasser gelöst) und 9 Mol. Kalihydrat (= 4 g in 4 g Wasser gelöst) nach einander versetzt. Alsdann wurde das Gemisch zwei Stunden hindurch auf stark siedendem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. In kaltes Wasser gegossen und von sich eventuell abscheidendem Keton abfiltriert, wurde in dem Filtrat das freie Oxim aus seinem Kaliumsalz durch verdünnte Essigsäure abgeschieden. Aus wenig verdünntem, heissem Alkohol krystallisiert es in gelblich-weissen, filzartig zusammenschiessenden Nädelchen, die bei 222—223° C. unter Zersetzung schmelzen. Das Dicumarylketonoxim ist löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, dagegen unlöslich in Wasser, Aether, Petroläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

Stickstoffbestimmung:

0,1468 g Substanz ergaben bei 21° C. und 768,5 mm Barometerstand 7,1 ccm Stickstoff, entsprechend einem Gehalt von 5,48 % N.

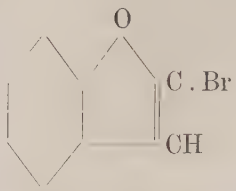
Berechnet:	Gefunden:
N = 5,05 %.	5,48 %.

Versuche einer neuen Darstellungsweise des Monobromcumarons unter gleichzeitigem Nachweis der Stellung des Bromatomes, sowie eine neue Darstellungsweise von Tribromcumaron.

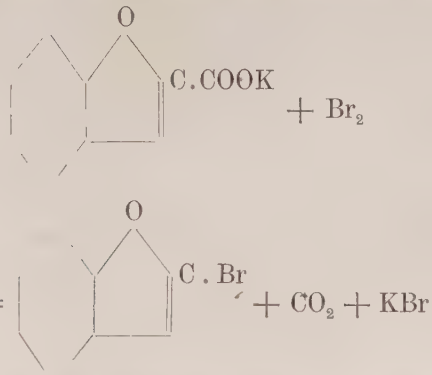
Wie in der Einleitung theoretisch schon näher ausgeführt worden ist, wurde mit den unten angestellten Versuchen durch Einwirkung von Brom auf cumarilsaures Kalium, gestützt auf das von Pfeiffer[1] analog dar-

[1] Ber. 20, 1345.

gestellte, symmetrische Dibromcollidin, beabsichtigt, das Monobromcumaron



zu erhalten, wobei auf Grund des Verlaufes der Reaktion



gleichzeitig auch nachgewiesen wäre, dass das Bromatom im Furankern in der 1-Stellung stehen muss.

Zur Ausführung dieser Versuche wurde zunächst das Kaliumsalz der Cumarilsäure durch genaue Neutralisation von 1 Mol. (= 10 g) Kaliumcarbonat in wässriger Lösung mit 2 Mol. Cumarilsäure (= 23—24 g) dargestellt, die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und das Salz auf dem Thonteller und zum Schluss im Exsiccator getrocknet. 1 Mol. bezw. 10 g cumarilsaures Kalium wurde nun in 40 g Wasser gelöst und allmählich mit 1 Mol. beziehungsweise 8 g Brom versetzt. Dass sich alsbald Kohlensäure entwickelte, konnte man nicht nur durch das Gehör wahrnehmen, sondern war auch deutlich mit einem mit Barytwasser befeuchteten Glasstabe nachzuweisen. Zum Schluss wurde das Gemisch noch kurze Zeit am Rückflusskühler erhitzt, das nicht in Reaktion getretene

Brom mit Natronlauge fortgenommen und alsdann die breiige Masse der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Hierbei ging ein hellgefärbtes Öl über, das in der Vorlage teilweise bald krystallinisch zu kleinen Nadeln erstarrte. Ausgeaethert blieben nach dem Verdunsten des Aethers gelblich-weisse Krystalle zurück, die auf dem Thonteller von dem anhaftenden Öle befreit und alsdann aus Alkohol unter wenig Wasserzusatz umkrystallisiert wurden. Der Körper bildete weisse, atlasglänzende Nadeln, die bei 84—85° C. schmolzen. Der gefundene Schmelzpunkt liess nun vermuten, dass sich das schon von R. Stoermer und O. Richter[1] durch Einwirkung von Brom auf Monobromcumaron erhaltene

Tribromcumaron

$C_8 H_3 O . Br_3$

auf diese Weise auch gebildet hatte, und die Analyse bestätigte diese Annahme.

Brombestimmung:

0,1748 g Substanz ergaben 0,2788 g Ag Br, beziehungsweise 0,1186 g Brom, entsprechend einem Gehalt von 67,84 % Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 67,60 %.	67,84 %.

Um die weitergehende Einwirkung des Broms möglichst einzuschränken und auf diese Weise vielleicht zu dem Monobromcumaron zu gelangen, wurde ein zweiter Versuch unter Wasserausschluss in der Weise angestellt, dass zu 1 Mol. bei 100° C. getrocknetem und fein pulverisiertem cumarilsaurem Kalium, das in wasserfreiem Aether suspendiert war, 1 Mol. ebenfalls mit wasserfreiem Aether verdünntes Brom zugesetzt wurde. Es trat nur langsam und hauptsächlich beim Umschütteln des Gemisches Reaktion ein unter mässiger Kohlensäureentwickelung. Deshalb wurde das Gemisch nach einiger Zeit noch ungefähr

[1] O. Richter, Inaug.-Diss. Rostock 1898, pag. 28.

$1^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Das immer noch gelbe Gemisch wurde zur Entfernung des freien Broms mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdämpfen destilliert. Es ging ein helles, schwach gelbliches Öl über, das, ausgeaethert, in der Kältemischung nur teilweise erstarrte. Bei der fraktionierten Destillation wurden erhalten: bis 216° C. der Vorlauf, von 216—222° C. nur einige Tropfen, von 240—276° C. die Hauptmenge, von 278—287° C. ein kleinerer Teil, der allmählich teilweise krystallinisch erstarrte. Nach den von Kraemer und Spilker, sowie von O. Richter angegebenen Siedepunkten war anzunehmen, dass hierbei ein Gemisch von Mono-, Di- und Tribromcumaron vorlag. Bei 216—222° C. hätte also hauptsächlich das Monobromcumaron übergehen müssen. Jedoch war die Quantität zu einem nochmaligen Fraktionieren zu gering, weshalb von einer Analyse Abstand genommen werden musste.

Um der so starken und anscheinend gleich weiter, als beabsichtigt, gehenden Bromierung noch mehr vorzubeugen, wurde bei dem nun folgenden dritten Versuche auf $1^1/_2$ Mol. bei 100° C. getrocknetes cumarilsaures Kalium, das wieder in wasserfreiem Aether suspendiert war, nur 1 Mol. durch Schütteln mit concentrierter Schwefelsäure getrocknetes und mit wasserfreiem Aether verdünntes Brom angewandt. Die Reaktion sollte vollständig nur bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen. Dieselbe erfolgte auch allmählich unter mässiger Kohlensäureentwickelung bei fortwährendem Umschütteln des Kolbeninhaltes. Nach ca. 3 Stunden wurde das Gemisch zur Entfernung des noch vorhandenen freien Broms wieder mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdämpfen destilliert. Es ging ein hellgelb gefärbtes Öl über, das ausgeaethert und mit Chlorcalcium getrocknet nach dem Verdunsten des Aethers destilliert wurde. Bei 216—222° C. ging wieder ein wasserhelles, an der Luft sich allmählich dunkler färbendes Öl über. Zu einer

abermaligen Fraktionierung reichte es nicht, und wurde der Körper so, wie er vorlag, analysiert.

Brombestimmung:

0,1738 g Substanz ergaben 0,17323 g Ag Br, entsprechend einem Gehalt von 42,43 % Br.

Für Monobromcumaron $C_8 H_5 OBr$:

Berechnet:	Gefunden:
Br = 40,61 %.	42,43 %.

Hiernach war wohl anzunehmen, dass das Monobromcumaron vorlag, wenn auch noch nicht in analysenreinem Zustande, und deshalb wurde schliesslich ein nochmaliger Versuch in der Weise angestellt, dass 35 g (wiederum $1^1/_2$ Mol.) trockenes, cumarilsaures Kalium mit 19,2 g (= 1 Mol.) getrocknetem Brom in wasserfreiem Aether suspendiert, in einer Druckflasche zwölf Stunden lang in in der Schüttelmaschine geschüttelt wurden. Es resultierten nach der weiteren Behandlung, die, wie bei den vorhergehenden Versuchen, geschah, 5,5 g hellgelbes Öl und daran anschliessend bei einem zweiten Versuch von 31 g cumarilsaurem Kalium nochmals 5 g Öl. Bei der fraktionierten Destillation desselben wurde nun erhalten: bis 212° C. der Vorlauf, von 212—228° C. ein wasserhelles Öl, von 228—250° C. ein gelbliches Öl und von 250 bis ca. 267° C. ein unter Bromwasserstoffentwickelung übergehendes gelbes Öl. Die bei 212—228° C. gewonnene Fraktion wurde nochmals destilliert und hiervon eine Brombestimmung gemacht. 0,2042 g Substanz ergaben 0,2694 g Ag Br, entsprechend einem Gehalt von 58,12 % Br, ein Resultat, das wiederum bei Berücksichtigung des relativ niedrigen Siedepunktes der Substanz lediglich auf ein Gemisch von Bromcumaronen schliessen liess.

Da nun auf diese Weise das Monobromcumaron als einheitlicher Körper nicht erhalten werden konnte, wurde von weiteren Versuchen nach dieser Richtung hin Abstand genommen.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Grossherzogl. Mecklenburg. Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Stoermer ausgeführt. — Es ist mir eine angenehme Pflicht, sowohl dem Direktor des chemischen Universitäts-Laboratoriums, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, wie insbesondere Herrn Professor Dr. R. Stoermer für die freundliche Überlassung des Themas und das dem Fortgange der Arbeit jeder Zeit gewidmete grosse Interesse, sowie die mannigfachen, wertvollen Ratschläge meinen ergebensten Dank abzustatten.